

# SUOMEN YMPÄRISTÖKESKUKSEN RAPORTTEJA 11 | 2010

## Laboratorioiden välinen pätevyyskoe 4/2010

**Klorofylli a, saliniteetti, SiO<sub>2</sub> ja TOC luonnonvesistä**

**Kaija Korhonen, Olli Järvinen, Teemu Näykki, Mirja Leivuori,  
Keijo Tervonen, Sari Lanteri ja Markku Ilmakunnas**



# Laboratorioiden välinen pätevyyskoe 4/2010

**Klorofylli a, saliniteetti, SiO<sub>2</sub> ja TOC luonnonvesistä**

**Kaija Korhonen, Olli Järvinen, Teemu Näykki, Mirja Leivuori,  
Keijo Tervonen, Sari Lanteri ja Markku Ilmakunnas**



SUOMEN YMPÄRISTÖKESKUKSEN RAPORTTEJA II | 2010  
Suomen ympäristökeskus

Pätevyyskokeen järjestää:  
Suomen ympäristökeskus SYKE, Laboratoriot  
Hakuninmaantie 6, 00430 Helsinki  
puh. 020 610 123, faksi 09 495 913

Julkaisu on saatavana vain internetistä:  
[www.ymparisto.fi/julkaisut](http://www.ymparisto.fi/julkaisut)

ISBN 978-952-11-3775-4 (PDF)  
ISSN 1796-1726 (verkkokj.)

# SISÄLLYSLUETTELO

ALKUSANAT	5
PREFACE	5
1 JOHDANTO	6
2 TOTEUTUS	6
2.1 Pätevyyskokeen vastuuhenkilöt	6
2.2 Osallistujat	6
2.3 Näytteet	6
2.3.1 Näytteiden valmistus ja toimitus	6
2.3.2 Näytteiden homogeenisuus ja säilyvyys	7
2.4 Laboratorioilta saatu palaute	7
2.5 Tulosten käsittely	7
2.5.1 Harha-arvotestit	7
2.5.2 Vertailuarvo ja sen mittausepävarmuus	8
2.5.3 Tulosten arvioinnissa käytetty kokonaishajonta ja z-arvo	8
3 TULOKSET JA NIIDEN TARKASTELU	8
3.1 Tulokset	8
3.2 Analyysimenetelmät	9
3.3 Tulosten mittausepävarmuudet	10
4 PÄTEVYYDEN ARVIOINTI	10
5 YHTEENVETO	11
6 SUMMARY	12
KIRJALLISUUS	13

## LIITTEET

Liite 1	Pätevyyskokeeseen SYKE 4/2010 osallistujat	14
Liite 2	Näytteiden valmistus	15
Liite 3	Näytteiden homogeenisuuden testaus	16
Liite 4	Näytteiden säilyvyyden testaus	17
Liite 5.1	Laboratorioilta saatu palaute	18
Liite 5.2	Järjestäjän palaute osallistujille	19
Liite 6	Vertailuarvot ja niiden mittausepävarmuudet	20
Liite 7	Tulostaulukoissa esiintyviä käsitteitä	21
Liite 8	Laboratoriokohtaiset tulokset	23
Liite 9	Laboratorioiden tulokset ja niiden mittausepävarmuudet	27
Liite 10.1	Analyysimenetelmät	31
Liite 10.2	Analyysimenetelmien mukaan ryhmitelty tulokset	32
Liite 11	Osallistujien ilmoittamat mittausepävarmuudet	37
Liite 12	Yhteenveto z-arvoista	42

KUVAILULEHTI	43
DOCUMENTATION PAGE	44
PRESENTATIONSBLAD	45

## ALKUSANAT

Suomen ympäristökeskus (SYKE) on toiminut ympäristöalan kansallisena vertailulaboratoriona vuodesta 2001 lähtien. Toiminta perustuu ympäristöministeriön määräykseen, mikä on annettu ympäristönsuojelulain (86/2000) nojalla. Vertailulaboratorion tarjoamista palveluista yksi tärkeimmistä on pätevyyskokeiden ja muiden vertailumittausten järjestäminen. Vertailumittausten järjestäminen SYKEssä täyttää kansainvälisten ohjeiden ISO/IEC Guide 43-1 [1] ja ILAC-G13 [2] asettamat vaatimukset. SYKEN laboratoriot on FINAS-akkreditointipalvelun akkreditoima testauslaboratorio T003 ja vertailumittausten järjestäjä PT01 ([www.finas.fi](http://www.finas.fi)).

Tämä pätevyyskoe on toteutettu SYKEN vertailulaboratorion pätevyysalueella ja se antaa tietoa osallistujien pätevyyden lisäksi tulosten vertailukelpoisuudesta myös yleisemmällä tasolla. Pätevyyskokeen onnistumisen edellytys on järjestäjän ja osallistujien välinen luottamuksellinen yhteistyö.

Parhaat kiitokset yhteistyöstä kaikille osallistujille!

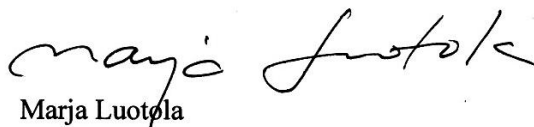
## PREFACE

Finnish Environment Institute (SYKE) has served as the National Reference Laboratory in the environmental sector designated by the Ministry of the Environment under the section 24 of the Environment Protection Act (86/2000) since 2001. The duties of the reference laboratory service include providing proficiency tests and other interlaboratory comparisons for analytical laboratories and other producers of environmental information. The proficiency testing service is a part of the SYKE laboratory management system based on the standard EN ISO/IEC 17025. The SYKE proficiency testing service also conforms to the requirements of ISO/IEC GUIDE 43-1 and ILAC G-13. The SYKE laboratories has been accredited by the Finnish Accreditation service as the testing laboratory T003 and as the proficiency testing provider PT01 ([www.finas.fi](http://www.finas.fi)).

This proficiency test has been carried out under the scope of the SYKE reference laboratory and it provides information about performance of the participants as well as comparability of the results at more general level. The success of the proficiency test requires confidential co-operation between the provider and participants.

Thank you for your co-operation!

Helsingissä 10. syyskuuta 2010 / Helsinki 10 September 2010



Marja Luotola

Laboratorionjohtaja / Chief of Laboratory

# 1 JOHDANTO

Suomen ympäristökeskuksen laboratorio järjesti pätevyyskokeen luonnonvesiä analysoiville laboratorioille kesäkuussa 2010. Määritettävänä olivat a-klorofylli, saliniteetti,  $\text{SiO}_2$  ja TOC järvi- ja rannikkovesistä. Pätevyyskoesuunnitelmaan sisältyi myös happimääritys, mutta happinäytteiden valmistuksessa oli vaikeuksia ja happimäärityksen vertailu toteutetaan marraskuussa jätevesi-vertailun PK7/2010 yhteydessä.

Pätevyyskokeen tarkoituksena oli velvoitetarkkailuohjelmiin osallistuvien laboratorioiden tulosten vertailu. Myös muilla vesi- ja ympäristölaboratorioilla oli mahdollisuus osallistua pätevyyskokeeseen.

Suomen ympäristökeskus on FINAS-akkreditointipalvelun akkreditoima vertailumittausten järjestäjä PT01 ([www.finas.fi](http://www.finas.fi)), jonka toiminta täyttää oppaan ISO/IEC Guide 43-1 [1] vaatimukset. Tämän pätevyyskokeen järjestäminen sisältyy akkreditoituun pätevyysalueeseen. Oppaan ISO/IEC Guide 43 lisäksi järjestämisessä noudatettiin ILACin pätevyyskokeiden järjestäjille antamia ohjeita [2] sekä IUPACin teknistä ohjetta [3]. Tulosten tilastokäsittelyssä noudatettiin lisäksi standardia ISO 13528 [4].

## 2 TOTEUTUS

### 2.1 Pätevyyskokeen vastuuhenkilöt

Pätevyyskokeen vastuuhenkilöt olivat:

Kaija Korhonen	koordinaattori
Mirja Leivuori	koordinaattorin sijainen
Keijo Tervonen	tekninen toteutus
Sari Lanteri	tekninen toteutus
Markku Ilmakunnas	tekninen toteutus

Analytiikan vastuuhenkilöt olivat:

Olli Järvinen	saliniteetti, TOC
Teemu Näykki	a-klorofylli, $\text{SiO}_2$

### 2.2 Osallistujat

Pätevyyskokeeseen osallistui yhteensä 33 laboratoriota (liite 1). Osallistujista 68 % ilmoitti analysoivansa velvoitetarkkailuohjelmien tai muita ympäristöviranomaisten näytteitä. Laboratorioista 97 %:lla oli standardiin SFS-EN ISO/IEC 17025 ja yhdellä 9000-sarjan standardiin perustuva laatujärjestelmä. Laboratorioista 57 % käytti ainakin joissakin määrittelyissä akkreditoitua analyysimenetelmiä. Järjestäjän (SYKE, Laboratoriot, Helsingin toimipaikka) tunnus tässä pätevyyskokeessa oli 4.

### 2.3 Näytteet

#### 2.3.1 Näytteiden valmistus ja toimitus

Laboratorioille toimitettiin a-klorofylli-,  $\text{SiO}_2$ - ja TOC -määrittelyä varten synteettinen näyte sekä järvi- ja rannikkovesinäytteet. Saliniteettimäärittelyä varten toimitettiin synteettinen näyte ja rannikkovesinäyte. Näytteiden valmistus on esitetty liitteessä 2 ja yksityiskohtaisia tietoja saa tar-



vittaessa järjestäjältä.

Saliniteetti-,  $\text{SiO}_2$ - ja TOC -astioiden puhtaustestissä näyteastioita säilytettiin ionittomalla vedellä täytettynä kolme vuorokautta huoneenlämmössä. Tämän jälkeen vedestä määritettiin sähkönjohtavuus tai TOC. Määritetyt pitoisuudet olivat pienempiä kuin mittaus suureen määrittäysraja, joten näyteastiat täyttivät puhtaudelle asetetut kriteerit.

Näytteet lähetettiin 1.6.2010 pikarahtina ja ne olivat perillä pääsääntöisesti samana päivänä. Kuusi laboratoriota (lab9, lab19, lab20, lab27, lab28, lab32) saivat näytteet vasta seuraavan päivän aikana. Näytteiden viivästyminen otettiin huomioon tuloksia arvioitaessa (luku 4).

Näytteet pyydettiin analysoimaan seuraavasti:

a-klorofylli	2.6.2010
Saliniteetti, $\text{SiO}_2$ , TOC	11.6.2010 mennessä

Analyysitulokset toimitettiin järjestäjälle 11.6.2010 mennessä. Alustavat tuloslistat toimitettiin laboratorioille viikolla 26 (2010).

### 2.3.2 Näytteiden homogeenisuus ja säilyvyys

Homogeenisuustestaus tehtiin jokaisen testattavan analyytin avulla. Kaikki näytteet täyttivät homogeenisuudelle asetetut kriteerit (liite 3), joten niitä voitiin pitää homogeenisina.

Klorofyllinäytteiden säilyvyyttä tarkkailtiin säilyttämällä näytteitä kuljetuspäivänä kahdessa eri lämpötilassa ( $4^\circ\text{C}$  ja  $25^\circ\text{C}$ ). Eri lämpötilassa säilytetyistä näytteistä mitattiin a-klorofyllipitoisuudet analyysipäivänä ja tuloksia verrattiin keskenään (liite 4). Säilyvyystestin mukaan näytteiden N1K, N2K ja B3K a-klorofyllipitoisuus saattoi vähentyä, jos näytteet lämpenivät kuljetuksen aikana. Näytteiden mukana toimitettiin lämpötilakontrollinäyte ja näytteiden mahdollinen lämpeneminen kuljetuksen aikana otettiin huomioon tuloksia arvioitaessa (luku 4).

## 2.4 Laboratorioilta saatu palaute

Laboratorioilta saatu palaute on koottu liitteeseen 5.1. Synteettisen a-klorofyllinäytteen tarkoitus oli ainakin kahdelle laboratoriolle jäänyt epäselväksi. Spektrofotometrisissä määrittäyksissä analyytin pitoisuus lasketaan yleensä vertailusuoran avulla. Klorofyllin spektrofotometrisessä määrittäyksessä vertailusuoraa ei kuitenkaan tehdä, vaan laitteen antama vaste lasketaan pitoisuudeksi teoreettisten kertoimien avulla. Synteettisen näytteen tuloksista voidaan arvioida, kuinka paljon eroa on eri laitteiden antamissa vasteissa. Seuraavilla vertailukoe kierroksilla jo ilmoituskirjeessä kuvataan tarkemmin synteettisen näytteen tarkoitus ja tulosten ilmoitustapa.

Liitteeseen 5.2 on koottu järjestäjän palaute osallistujille. Kansainvälisessä ohjeistuksessa pätevyyskokeiden järjestäjää kannustetaan kehittämään pätevyyskoeraportointia siten, että mitausvirheiden lisäksi myös pre- ja postanalyttiset virheet raportoitaisiin. SYKE tulee jatkossa kehittämään pre- ja postanalyttisten virheiden raportointia. Toivomme, että järjestäjän antama palaute auttaa laboratorioita tunnistamaan kehittämiskohteita toiminnassaan.

## 2.5 Tulosten käsittely

### 2.5.1 Harha-arvotestit

Aineiston normaalisuus tutkittiin Kolmogorov-Smirnov-testillä. Tulosaineistosta poistettiin mediaanista merkitsevästi poikkeavat tulokset Hampel-testillä. Myös robustissa laskennassa poistettiin harha-arvoina tulokset, jotka poikkesivat enemmän kuin 50 % alkuperäisestä robustista kes-

kiarvosta. Poistolla ei ollut juurikaan vaikutusta robustiin keskiarvoon, mutta sillä oli jonkin verran vaikutusta robustiin keskihajontaan.

Harha-arvotestejä ja tulosten tilastollista käsittelyä esitetään tarkemmin pätevyyskokeiden osallistumisohjeessa (SYKE / Pätevyyskokeiden järjestäminen, toimintaohje PK2), jonka voimassa oleva versio 13 (julkaistu 7.6.2010) on saatavilla ProfTest-verkkosivulla: [www.ymparisto.fi/syke/proftest](http://www.ymparisto.fi/syke/proftest).

## 2.5.2 Vertailuarvo ja sen mittausepävarmuus

Klorofylli-, silikaatti- ja TOC-pitoisuuksien vertailuarvoina käytettiin osallistujien tulosten robusteja keskiarvoja (liite 6). Saliniteettitulosten vertailuarvoina käytettiin salinometrillä mitattujen tulosten keskiarvoa. Lopullisessa tulostenkäsittelyssä synteettisen näytteen A1C TOC-pitoisuuden vertailuarvoksi tuli 2,82, kun se alustavissa tuloslistoissa oli 2,87. Muiden määritysten vertailuarvoissa ei tapahtunut muutoksia lopullisessa tulostenkäsittelyssä.

Vertailuarvojen mittausepävarmuus laskettiin tulosaineistosta robustien keskihajontojen avulla, kun vertailuarvoina käytettiin robustia keskiarvoa. Saliniteettitulosten vertailuarvoina käytettiin salinometrillä mitattujen tulosten keskiarvoa ja mittausepävarmuus laskettiin salinometrillä mitattujen tulosten keskihajonnan avulla. Vertailuarvon mittausepävarmuus oli a-klorofyllimäärityksessä 1,2–4,9 %, saliniteettimäärityksessä 0,1–0,2 %, silikaattimäärityksessä 2,3–4,0 % ja TOC-määrityksessä 4,4–5,8 % (liite 6).

Vertailuarvon mittausepävarmuus oli yleensä pienempi kuin  $0,3 \cdot s_p$  asetettu tavoitehajonta ( $s_p$ ). Järvi-vesinäytteen N3P silikaattimäärityksissä tämä kriteeri ei täysin täyttynyt, joten näiden tulosten arviointiin liittyy normaalia suurempi epävarmuus.

## 2.5.3 Tulosten arvioinnissa käytetty kokonaishajonta ja z-arvo

Tulosten kokonaishajonnalle asetettuja tavoitearvoja arvioitaessa huomioitiin määritettävien analyttien pitoisuus, homogeenisuus, säilyvyys ja vertailuarvojen mittausepävarmuudet. Kokonaishajonnan tavoitearvot 95 % luottamusvälillä olivat a-klorofyllimäärityksessä 10–20 %, saliniteettimäärityksessä 3,5 %, silikaattimäärityksessä 10 % ja TOC-määrityksessä 10–15 % (taulukko 1).

Pätevyyden arviointi tehtiin z-arvon avulla. Jokaiselle tulokselle laskettiin z-arvo, jonka laskeminen on esitetty liitteessä 7. Lisäksi z-arvon laskemisesta on annettu esimerkki ohjeen PK2 liitteessä 3. Asetettujen tavoitehajontojen ja samalla z-arvon luotettavuutta arvioitiin yhtenevyyskriteerin avulla. Yhtenevyyskriteeri täyttyi, kun tulosten robusti keskihajonta oli pienempi kuin  $1,2 \cdot s_p$  ( $s_p$  = asetettu tavoitehajonta). Lopullisessa tulostenkäsittelyssä näytteiden A1C ja B3C TOC-määrityksessä tavoitehajonnaksi asetettiin 15 % (10 % alustavassa tulostenkäsittelyssä), sillä 10 %:n tavoitehajonnalla yhtenevyyskriteeri ei olisi täyttynyt. Muita kokonaishajonnan tavoitearvoja ei muutettu alustavien tuloslistojen lähettämisen jälkeen. Myös järvi-vesinäytteen TOC-määrityksessä yhtenevyyskriteeri olisi edellyttänyt 15 %:n tavoitehajontaa. Tavoitehajonnan suurentaminen ei kuitenkaan olisi lisännyt hyväksyttävien tulosten lukumäärä, joten hyväksyttävyysskriteeriä ei muutettu.

# 3 TULOKSET JA NIIDEN TARKASTELU

## 3.1 Tulokset

Liitteiden 8–12 tulostaulukoissa esiintyviä lyhenteitä ja käsitteitä on selitetty liitteessä 7. Laboratoriokohtaiset tulokset niiden z-arvot on esitetty liitteessä 8. Liitteessä 9 on esitetty laboratorioiden tulokset ja niiden mittausepävarmuudet graafisesti. Yhteenveto pätevyyskokeen tuloksista on esi-

tetty taulukossa 1.

**Taulukko 1. Yhteenvedon pätevyyskokeen SYKE 4/2010 tuloksista**  
**Table 1. Summary of the results in the proficiency test SYKE 4/2010**

Analyte	Sample	Unit	Ass. val.	Mean	Mean rob.	Md	SD rob	SD rob, %	Num. of labs	2*Targ SD%	Accepted z-val%
a-chlorophyll	A1K	abs/cm	0,084	0,093	0,084	0,084	0,002	2,7	26	10	85
	B2K	µg/l	12,9	12,84	12,88	12,90	1,23	9,5	24	20	83
	N3K	µg/l	30	29,93	29,97	30,30	1,98	6,6	23	20	96
Salinity	A1S	o/oo	2,258	2,26	2,26	2,26	0,037	1,6	7	3,5	86
	B2S	o/oo	4,19	4,20	4,20	4,19	0,027	0,6	7	3,5	100
SiO <sub>2</sub>	A1P	mg/l	4,95	4,90	4,95	4,93	0,19	3,8	17	10	94
	B2S	mg/l	2,2	2,20	2,20	2,17	0,12	5,6	16	10	88
	N3P	mg/l	1,58	1,58	1,58	1,56	0,093	5,9	13	10	92
TOC	A1C	mg/l	2,82	2,82	2,82	2,88	0,29	10,1	18	15	89
	B2C	mg/l	5,66	5,64	5,62	5,78	0,47	8,4	15	15	93
	N3C	mg/l	5,12	5,06	5,09	5,19	0,39	7,7	18	10	94

Ass. val.	Vertailuarvo ( <i>The assigned value</i> )
Mean	Keskiarvo ( <i>The mean value</i> )
Mean rob	Robusti keskiarvo ( <i>The robust mean value</i> )
Md:	Mediaani ( <i>The median value</i> )
SD <sub>rob</sub> :	Robusti keskihajonta ( <i>The robust standard deviation</i> )
SD <sub>rob</sub> %:	Robusti keskihajonta prosentteina ( <i>The robust standard deviation as percents</i> )
2*Targ. SD%	Arvioinnissa käytetty kokonaishajonnan tavoitearvo = $s_p$ ( <i>The total standard deviation for performance assessment</i> )
Num of Labs	Laboratorioiden lukumäärä ( <i>The number of the participants</i> )
Accepted z-val%	Niiden tulosten osuus (%), joissa $ z  \leq 2$ ( <i>The results (%), where <math> z  \leq 2</math></i> )

Tulosten robusti keskiarvo oli alle 10 %, paitsi synteettisen näytteen A1C TOC-määrittämisessä se oli hiukan suurempi. Saliniteettimäärittämisessä tulosten hajonta oli pienin, alle 2 % (taulukko 1).

SiO<sub>2</sub>- ja TOC-tuloksista pyydettiin rinnakkaismäärittäykset ja tulosten yhteenvedon rinnakaistuloksista on koottuna taulukoon 2.

**Taulukko 2. Yhteenvedon SiO<sub>2</sub>- ja TOC-rinnakkaismäärittäysten tuloksista (ANOVA-tilasto)**  
**Table 2. Summary of the replicate determinations of SiO<sub>2</sub> and TOC (ANOVA-statistics)**

Analyte	Sample	Unit	Ass. val.	Mean	Md	sw	sb	st	sw %	sb %	st %	2*Targ SD %	Num of labs	Accepted z-val %
SiO <sub>2</sub>	A1P	mg/l	4,95	4,9	4,93	0,0373	0,249	0,252	0,76	5,1	5,1	10	17	94
	B2S	mg/l	2,2	2,21	2,19	0,026	0,118	0,12	1,2	5,3	5,5	10	16	88
	N3P	mg/l	1,58	1,58	1,56	0,0241	0,0837	0,0871	1,5	5,3	5,5	10	13	92
TOC	A1C	mg/l	2,82	2,83	2,86	0,0923	0,249	0,266	3,3	8,8	9,4	15	18	89
	B2C	mg/l	5,66	5,66	5,78	0,106	0,462	0,474	1,9	8,2	8,4	15	15	93
	N3C	mg/l	5,12	5,08	5,19	0,0841	0,402	0,41	1,7	7,9	8,1	10	18	94

Ass. val. - assigned value, Md - median, sw - repeatability standard error, sb - standard error between laboratories, st - reproducibility standard error

Tulosten hajonta laboratorioiden sisällä ( $s_w$ ) kuvaa määrittämyksen toistettavuutta ja tulosten hajonta laboratorioiden välillä ( $s_b$ ) kuvaa määrittämyksen uusittavuutta. SiO<sub>2</sub>-määrittämisessä laboratorioiden välinen hajonta ( $s_b$ ) oli 3–7 kertaa suurempi kuin laboratorioiden sisäinen hajonta ( $s_w$ ) ja TOC-määrittämisessä suhde  $s_b/s_w$  oli 3–5 (taulukko 2).

## 3.2 Analyysimenetelmät

Pätevyyskokeeseen osallistuneiden laboratorioiden käyttämät menetelmät on esitetty liitteessä 10.1. Tilastollinen tarkastelu voitiin tehdä ainoastaan SiO<sub>2</sub>-määrittämisessä automaattisen ja manuaalisen spektrofotometrisen menetelmän kesken.

### Klorofylli a

Suurin osa määrittäi a-klorofyllin spektrofotometrisesti käyttäen standardimenetelmää SFS 5772 tai sen sovellusta. Yksi laboratorio käytti klorofyllimäärittämisessä fluoresenssispektrofotometriä

ja koodasi menetelmän Menetelmäksi 1, joten menetelmä on ilmeisesti validoitu ja sillä saadaan vertailukelpoisia tuloksia standardimenetelmän SFS 5772 kanssa. Yksi laboratorio käytti sisäistä vertailukelpoisia tuloksia standardimenetelmän SFS 5772 kanssa. Yksi laboratorio käytti sisäistä spektrofotometristä menetelmää (Liitteessä 10.2 Muu menetelmä). Graafisesta kuvaajasta päätellen laboratorion sisäisellä spektrofotometrisellä menetelmällä saadaan vertailukelpoisia tuloksia standardin SFS 5772 kanssa. Menetelmien välisiä eroja ei voitu tarkastella tilastollisesti tulosten vähyden vuoksi.

### Saliniteetti

Kolme laboratoriota määrittä saliniteetin suoraan salinometrillä. Kaksi laboratoriota käytti määrittämiseen sähkönjohtavuusmittaria ja kaksi laboratoriota kloridimittausta. Menetelmien välisiä eroja ei voitu tarkastella tilastollisesti tulosten vähyden vuoksi. Salinometrillä mitattujen tulosten keskiarvoa käytettiin vertailuarvona. Vertailuarvoon käytettyjen tulosten hajonta oli erittäin pieni, 0,1–0,2 %.

### SiO<sub>2</sub>

SiO<sub>2</sub>-määrittäyksessä käytettiin eniten automaattista (53 %) tai manuaalista (32 %) silikamolybdaatti värjäykseen perustuvaa spektrofotometristä menetelmää. Menetelmävertailussa automaattisella ja manuaalisella menetelmällä saaduissa tuloksissa ei todettu tilastollisesti merkitseviä eroja. Kaksi laboratoriota määrittä silikaatin ICP-OES-tekniikalla. Spektrofotometrisellä menetelmällä saadaan määritettyä liukoisessa muodossa oleva silikaatti ja ICP-tekniikoilla määritetään "koko-naissilikaatti". ICP-OES-tekniikalla saatuja tuloksia ei voitu tarkastella tilastollisesti, mutta graafisen kuvaajan perusteella tulokset ovat pienempiä kuin spektrofotometrisillä menetelmillä saadut tulokset (liite 10.2).

### TOC

TOC-määrittäyksessä suurin osa hapetti näytteen orgaanisen aineen lämpötilassa 600–800 °C. Ainoastaan yksi osallistuja käytti lämpötilaa 1050 °C (Muu menetelmä liitteessä 10.2) ja yksi laboratorio ei yksilöinyt menetelmäänsä. Myöskään tässä määrittäyksessä tilastollista menetelmävertailua ei voitu tehdä tulosten vähyden vuoksi.

## 3.3 Tulosten mittausepävarmuudet

Mittausepävarmuuden ainakin osalle tuloksistaan ilmoitti 82 % laboratorioista. Yleisimmin (37 %) mittausepävarmuuden arviointi tehtiin laadunohjauksessa käytettävän X-kortin ja luonnonnäytteiden rinnakkaismäärittäysten tulosten (R- tai r % -kortin) tulosten hajonnan avulla. Seuraavaksi yleisin menettely (30 %) oli validointitulosten ja laadunohjausaineiston (Menetelmä 3) perusteella tehdyt arviot. Laadunohjausaineiston ja pätevyyskoetulosten perusteella laskettuja mittausepävarmuuksia oli 10 %. Muita arviointitapoja käytti 1–3 laboratoriota. Mittausepävarmuudet oli pyydetty ilmoittamaan laajennettuna epävarmuutena. Ne olivat a-klorofyllimäärittäyksessä 3,6–30 %, saliniteetimmäärittäyksessä 0,48–20 %, silikaattimäärittäyksessä 5–20 % ja TOC-määrittäyksessä 10–30 %. Arviointitavan mukaan ryhmitellyt mittausepävarmuudet on esitetty graafisesti liitteessä 11. Kuvaajista voi päätellä, että mittausepävarmuus ei riipu arviointimenetelmästä, vaan laboratorion työskentelystä tai arviointiohjeen erilaisesta tulkinnasta.

## 4 PÄTEVYYDEN ARVIOINTI

Tuloksia arvioitiin z-arvojen perusteella käyttäen seuraavia kriteereitä:

- tulos hyväksyttävä, kun  $|z| \leq 2$
- tulos kyseenalainen, kun  $2 < |z| < 3$
- tulos ei-hyväksyttävä, kun  $|z| \geq 3$ .

Pätevyyskokeeseen osallistui yhteensä 33 laboratoriota. Koko tulosaineistossa hyväksyttäviä tu-

loksia oli yhteensä 90 %, kun määrityksestä riippuen tulosten sallittiin poiketa vertailuarvosta 3,5–20 %. Akkreditoiduilla menetelmillä saaduista tuloksista hyväksyttäviä oli hiukan vähemmän, 89 % (liite 12). Vuoden 2008 vastaavassa vertailussa hyväksyttäviä tuloksia oli yhteensä 87 % ja akkreditoiduilla menetelmillä saaduista tuloksista 89 % [5].

### **Klorofylli a**

Synteettisen a-klorofylliliuoksen tuloksen sallittiin poiketa vertailuarvosta 10 %, jolloin hyväksyttäviä tuloksia oli 85 %. Luonnonvesinäytteissä hyväksyttäviä tuloksia oli 90 %, kun tulosten sallittiin poiketa vertailuarvosta 20 %. Vuoden 2009 pätevyyskokeessa synteettisen näytteen a-klorofyllituloksista oli hyväksyttäviä 80 % ja luonnonvesinäytteiden tuloksista 98 % [6].

### **Saliniteetti**

Saliniteettimäärittämisessä tulosten sallittiin poiketa vertailuarvosta 3,5 % ja hyväksyttäviä tuloksia oli 93 %. Vuoden 2008 vastaavassa vertailussa hyväksyttäviä tuloksia oli 76 % [5].

### **Silikaatti**

Silikaattimäärittämisessä tulosten sallittiin poiketa vertailuarvosta 10 %, jolloin hyväksyttäviä tuloksia oli 91 %. Myös vuoden 2008 vastaavassa pätevyyskokeessa hyväksyttäviä silikaattituloksia oli 91 % [5].

### **TOC**

Synteettisen näytteen TOC-tuloksen sallittiin poiketa vertailuarvosta 15 %, jolloin hyväksyttäviä tuloksia oli 89 %. Vuoden 2008 vastaavassa vertailussa synteettisen näytteen TOC-pitoisuus oli samaa suuruusluokkaa kuin tässä pätevyyskokeessa ja silloin hyväksyttäviä tuloksia oli 67 %, kun kokonaishajonnan tavoitearvo oli 10 % [5]. Vuonna 2008 synteettisen näytteen TOC-tulosten hajonta oli 6,6 % ja nyt vastaava hajonta oli 10 %, joten tulosten hyväksyttävyyssuhteita jouduttiin väljentämään. Synteettisen näytteen TOC-pitoisuus (2,9 mg/l) oli hyvin tavanomaisen luonnonveden pitoisuus, joten tässä pitoisuudessa laboratorioden tulisi pystyä ilmoittamaan vertailukelpoisempia tuloksia. Erityisesti pienten TOC-pitoisuuksien määrittämisessä on tärkeää, että sopivien kontrolli- ja nollanäytteiden avulla laitteen kalibrointi tarkistetaan säännöllisesti.

Kun luonnonvesinäytteiden TOC-tuloksissa sallittiin 10–15 %:n poikkeama vertailuarvosta, hyväksyttäviä tuloksia oli 94 %. Alustavissa tuloslistoissa molempien luonnonvesinäytteiden tuloksissa sallittiin 10 %:n poikkeama vertailuarvosta, jolloin hyväksyttäviä tuloksia oli 87 %.

### **Näytteen säilyvyyden vaikutus tuloksiin**

Säilyvyydestin mukaan näytteiden a-klorofyllipitoisuus saattoi vähentyä, jos näytteet lämpenivät kuljetuksen aikana. Laboratorioden 9, 19, 20, 27, 28 ja 32 näytteet olivat matkalla yön yli ja näytteiden lämpötila oli korkeimmillaan 15,8 °C. Laboratorio 28 ei määrittänyt klorofylliä. Muut laboratoriot määrittivät a-klorofyllipitoisuuden kaikista näytteistään hyväksyttävästi. Laboratorion 32 näytteet olivat lämmenneet kuljetuksen aikana eniten (15,8 °C) ja kaikki a-klorofyllitulokset olivat hyväksyttäviä ( $|z| < 1$ ). Laboratorio 32 sai näytteensä lähettämispäivänä, mutta sisäisestä tietokatkosta johtuen näytteiden analysointi aloitettiin vasta 3.6. ja näytteiden lämpötila oli 23,9 °C. Synteettisen näytteen A1K a-klorofyllitulokset olivat hyväksyttävät ( $|z| < 1$ ), rannikkovesinäytteen tulos oli ei-hyväksyttävä ( $z = -4,3$ ). Näytteen klorofyllipitoisuus oli ilmeisesti alentunut sen seisoitua laboratoriossa lämpimänä.

## **5 YHTEENVETO**

Suomen ympäristökeskuksen laboratorio järjesti luonnonvesiä analysoiville laboratorioille pätevyyskokeen kesäkuussa 2010. Pätevyyskokeessa määritettiin a-klorofylli, saliniteetti, silikaatti ( $\text{SiO}_2$ ) ja TOC synteettisistä näytteistä ja luonnonvesinäytteistä. Pätevyyskokeeseen osallistui yhteensä 33 laboratoriota.

Tulosten vertailuarvoina käytettiin robusteja keskiarvoja paitsi saliniteettimäärityksessä salinometrillä saatujen tulosten keskiarvoja. Osallistujien pätevyyden arviointi tehtiin z-arvojen avulla ja z-arvon laskemisessa tarvittavan kokonaishajonnan tavoitearvoiksi 95 %:n luottamusvälillä asetettiin määrityksestä riippuen 3,5–20 %.

Tulosten robusti keskihajonta oli saliniteettimäärityksessä alle 2 %, silikaattimäärityksessä alle 6 %, a-klorofylli- ja TOC-määrityksissä alle 10 %, paitsi synteettisen näytteen TOC-määrityksessä hiukan suurempi. Koko tulosaineistossa hyväksyttävien tulosten osuus oli 90 % ja akkreditoiduilla menetelmillä saaduista tuloksista 89 %.

## 6 SUMMARY

The Finnish Environment Institute carried out the proficiency test for analysis of chlorophyll a, salinity, silicate ( $\text{SiO}_2$ ) and TOC in June 2010. One artificial sample, one lake water sample and one coastal water sample were distributed. In total 33 laboratories participated in the proficiency test.

The mean value, the standard deviation and the relative standard deviation were calculated after rejection of the outliers according to the Hampel test. Also a few results were rejected before calculation of robust mean value. The robust standard deviations of the results reported by the participants were below 5 % in salinity determinations, below 10 % in chlorophyll a, silicate as well as TOC determinations from coastal and lake water samples and 10 % in TOC determination from synthetic samples.

The robust mean value was chosen to be the assigned value of the results except the mean of the results measured by a salinometer in the determination of salinity. The performance of the participants was evaluated by using of z-scores.

In this proficiency test 90 % of the data was regarded to be satisfactory when the deviations of 3,5–20 % from the assigned values were accepted. About 60 % of the laboratories used accredited method and 89 % of their results were satisfactory.

**KIRJALLISUUS**

- 1 ISO/IEC Guide 43-1, 1996. Proficiency Testing by Interlaboratory Comparison - Part1: Development and Operation of Proficiency Testing Schemes.
- 2 ILAC G13:2007. Guidelines for Requirements for the Competence of Providers of Proficiency Testing Schemes,. ILAC Committee on Technical Accreditation Issues.
- 3 Thompson, M., Ellison, S.L. R., Wood, R., 2006. The International Harmonized Protocol for the Proficiency Testing of Analytical Chemistry laboratories (IUPAC Technical report). Pure Appl. Chem. 78: 145-196  
<http://www.iupac.org/publications/pac/2006/pdf/7801x0145.pdf>.
- 4 ISO/DIS 13528, 2005. Statistical methods for use in proficiency testing by interlaboratory comparisons.
- 5 Korhonen, K., Näykki, T., Järvinen, O., Tervonen, K. ja Ilmakunnas, M. 2008. Laboratorioiden välinen pätevyyskoe 5/2008. Klorofylli-a, happi, saliniteetti  $\text{SiO}_2$  ja TOC luonnonvesistä. Suomen ympäristökeskus, Helsinki. Suomen ympäristökeskuksen raportteja 26/2008. ISBN 078-952-11-3193-6 (pdf). 38 s. [www.ymparisto.fi/julkaisut](http://www.ymparisto.fi/julkaisut).
- 6 Korhonen, K., Näykki, T., Järvinen, O., Tervonen, K. Lanteri, S, ja Ilmakunnas, M. 2009. Laboratorioiden välinen pätevyyskoe 1/2009. a-klorofylli,  $\text{BOD}_7$ ,  $\text{COD}_{\text{Mn}}$ , ravinteet, sameus, TOC ja väri luonnonvesistä. Suomen ympäristökeskus, Helsinki. Suomen ympäristökeskuksen raportteja 14/2009. ISBN 078-952-11-3496-8 (pdf). 66 s. [www.ymparisto.fi/julkaisut](http://www.ymparisto.fi/julkaisut).

**LIITE 1 PÄTEVYYSKOKEESEEN SYKE 4/2010 OSALLISTUJAT***Appendix 1 Participants in the proficiency test SYKE 4/2010*

Estonian Marine Institute, University of Tartu, Tallina, Viro  
Etelä-Pohjanmaan ELY-keskus, Vaasa  
Etelä-Pohjanmaan Vesitutkijat Oy, Ilmajoki  
FCG Finnish Consulting Group Oy, Helsinki  
Hortilab Oy Ab, Närpes  
Helsingin yliopisto, AlmaLab, Ympäristötieteiden laitos, Lahti  
Jyväskylän yliopisto, Ympäristöntutkimuskeskus, Jyväskylä  
Kainuun elintarvike- ja ympäristölaboratorio, Kajaani  
KCL Kymen laboratorio Oy, Kuusankoski  
Kokemäenjoen vesistön vesiensuojeluyhdistys ry, Hämeenlinna  
Kokemäenjoen vesistön vesiensuojeluyhdistys ry, Tampere  
Labtium Oy, Raahе  
Lapin ELY-keskus, Rovaniemi  
Lapin Vesitutkimus Oy, Rovaniemi  
Lounais-Suomen vesi- ja ympäristötutkimus Oy, Turku  
Länsi-Uudenmaan vesi ja ympäristö ry, Lohja  
Maintpartner Oy, Laboratorio- ja ympäristöpalvelut, Kokkola  
Metla, Keskuslaboratorio, Vantaa  
Metropolilab, Helsinki  
Nab Labs Oy, Oulu  
Ramboll Analytics Oy, Lahti  
Saimaan Vesi- ja ympäristötutkimus Oy, Lappeenranta  
Savo-Karjalan ympäristötutkimus Oy, Kuopio  
Seinäjoen elintarvike- ja ympäristölaboratorio, Seinäjoki  
SGS Inspection Services Oy, Kotka  
SYKE, Laboratoriot, Helsinki  
SYKE, Laboratoriot, Joensuu  
SYKE, Laboratoriot, Oulu  
SYKE, Merikeskus, Helsinki  
Tampereen Vesi, viemärlaitoksen laboratorio, Tampere  
Tvärminnen eläintieteellinen asema, Hanko  
Vaasan kaupungin ympäristölaboratorio, Vaasa  
Viljavuuspalvelu Oy/Savolab, Mikkeli



**LIITE 2 NÄYTTEIDEN VALMISTUS***Appendix 2 Preparation of samples*

Näyte		a-klorofylli abs/cm	a-klorofylli µg/l	Saliniteetti ‰	SiO <sub>2</sub> mg/l	TOC mg/l
<b>A1K</b>	Lisäys	<i>a</i> chlorophyll 2 mg / 1,55 lit- raan etanolia				
	Vertailuarvo	0,084				
<b>B2K</b>	Pohjapitoisuus		Rannikkovesi, johon lisättiin SYKEN labora- toriossa kasva- tettua leväsus- pensiota.			
	Vertailuarvo		12,9			
<b>N3K</b>	Pohjapitoisuus		Järvivesi, johon lisättiin SYKEN labora- toriossa kasva- tettua leväsus- pensiota.			
	Vertailuarvo		30			
<b>A1S</b>	Laimennus			IAPSO Standard Seawater S=35 ‰ 630 ml 10 litraksi 2,21		
	Vertailuarvo			2,258		
<b>A1P</b>	Lisäys mg/l				SiO <sub>2</sub> 4,99	
	Vertailuarvo				4,95	
<b>B2S</b>	Pohjapitoisuus			4,20	2,23	
	Vertailuarvo			4,19	2,2	
<b>N3P</b>	Pohjapitoisuus				3,32	
	Laimennus				1 : 2	
	Vertailuarvo				1,58	
<b>A1C</b>	Lisäys mg/l					C <sub>8</sub> H <sub>5</sub> KO <sub>4</sub> 2,67
	Vertailuarvo					2,82
<b>B2C</b>	Pohjapitoisuus					6,42
	Vertailuarvo					5,66
<b>N3C</b>	Pohjapitoisuus					6,79
	Laimennus					4:5
	Vertailuarvo					5,12

**LIITE 3 NÄYTTEIDEN HOMOGEENISUUDEN TESTAUS***Appendix 3 Testing of homogeneity*

Analyytti/näyte <i>Analyte/Sample</i>	Pitoisuus <i>Concentration</i>	$s_p$ %	$s_p$	$s_a$	$s_a / s_p$	Was $s_a / s_p$ $< 0,5$ ?	$s_{bb}$	$s_{bb}^2$	$c$	Was $s_{bb}^2 < c$ ?
Saliniteetti/B2S	4,186	1,75	0,073	$< 0,001$	$< 0,001$	Yes	0,0005	$< 0,0001$	0,00097	Yes
SiO <sub>2</sub> /B2S	2,238	5	0,112	0,010	0,089	Yes	0,0065	0,00004	0,0024	Yes
SiO <sub>2</sub> /N3P	1,57	5	0,078	0,022	0,268	Yes	0,0127	0,00016	0,0017	Yes
TOC/B2C	5,568	7,5	0,418	0,112	0,401	Yes	0,0790	0,0062	0,0296	Yes
TOC/N3C	5,05	5	0,252	0,036	0,143	Yes	0,0256	0,0007	0,013	Yes

$s_p\%$  = arvioinnissa käytetty hajonta (tavoitehajonta)

(*standard deviation for proficiency assessment*)

$s_p$  = tavoitehajonta, kokonaishajonnan tavoitearvo/2

(*standard deviation for proficiency assessment, total standard deviation/2*)

$s_a$  = analyttinen hajonta, tulosten keskihajonta osanäytteessä

(*analytical deviation, standard deviation of results in a sub sample*)

$s_{bb}$  = osanäytteiden välinen hajonta, eri osanäytteistä saatujen tulosten keskihajonta

(*between-sample deviation, standard deviation of results between sub samples*)

$$c = F1 \cdot s_{all}^2 + F2 \cdot s_a^2$$

missä:

$$s_{all}^2 = (0,3 \cdot s_p)^2$$

F1 = 1,88 kun osanäytteiden lukumäärä on 10 (1,88 when the number of sub samples is 10)

F2 = 1,01 kun osanäytteiden lukumäärä on 10 (1,01 when the number of sub samples is 10)

Analyttiselle vaihtelulle asetettu kriteeri  $s_a / s_p < 0,5$  täyttyi kaikkien mittaussuureiden osalta. Osanäytteiden väliselle hajonnalle asetettu kriteeri  $s_{bb}^2 < c$  täyttyi kaikkien mittaussuureiden osalta.

**Johtopäätös:** Näytteitä voitiin pitää homogeenisina.

**Conclusion:** The samples could be regarded as homogeneous.

Analyytti/näyte <i>Analyte/sample</i>	Pitoisuus <i>Concentration</i>	$s_p$ %	$0,5 \cdot s_p$	Keskihajonta ( $s_{bb}$ ) <i>Standard deviation</i>	Was $s_{bb} < 0,5 \cdot s_p$
a-klorofylli/B2K	14,32 µg/l	10	0,716	0,148	Yes
a-klorofylli/N3K	32,30 µg/l	10	1,615	0,643	Yes

$s_p\%$  = tavoitehajonta prosentteina, kokonaishajonnan tavoitearvo/2

(*standard deviation for proficiency assesment, total standard deviation/2*)

$s_{bb}$  = osanäytteiden välinen hajonta, eri osanäytteistä saatujen tulosten keskihajonta

(*between-sample deviation, standard deviation of results between sub samples*)

**Johtopäätös:** Näytteitä voitiin pitää homogeenisina.

**Conclusion:** The samples could be regarded as homogeneous.

## LIITE 4 NÄYTTEIDEN SÄILYVYYDEN TESTAUS

### Appendix 4 Testing of stability

Näytteet toimitettiin 1.6.2010 ja ne olivat pääsääntöisesti perillä seuraavana päivänä.

Näytteiden analysointiajankohdat olivat seuraavat:

a-klorofylli 2.6.2010  
SiO<sub>2</sub>, TOC, saliniteetti 11.6.2010 mennessä

Säilyvyys testattiin a-klorofyllinäytteistä, jotka analysoitiin lähetysajankohtana ja määritysajankohtana (säilytys kahdessa eri lämpötilassa). Tarkastelu tehtiin vertaamalla kahdessa eri lämpötilassa säilytettyjen näytteen pitoisuuksia.

#### a-klorofylli µg/l

Näyte	Tulos			Näyte	Tulos			Näyte	Tulos		
Pvm.	1.6.	2.6. (25 °C)	2.6. (4 °C)	Pvm.	1.6.	2.6. (25 °C)	2.6. (4 °C)	Pvm.	1.6.	2.6. (25 °C)	2.6. (4 °C)
A1K	0,0861	0,0860	0,0878	B2K	12,575	10,900	13,400	N3K	22,775	25,625	26,650
D	0,002			2,5			1,025				
0,3 · s <sub>p</sub>	0,0013			0,201			0,400				
	<b>D &lt; 0,3 · s<sub>p</sub>, NO</b>			<b>D &lt; 0,3 · s<sub>p</sub>, NO</b>			<b>D &lt; 0,3 · s<sub>p</sub>, NO</b>				

$D = |Tulos\ säilytyslämpötilassa\ 25\ ^\circ C - tulos\ säilytyslämpötilassa\ 4\ ^\circ C|$   
(/the result at 25 °C – the result at 4 °C/)

s<sub>p</sub> = arvioinnissa käytetty hajonta (tavoitehajonta), (standard deviation for proficiency assessment)

**Johtopäätös:** Säilyvyystestin perusteella näytteiden a-klorofyllipitoisuus saattoi laskea, jos näytteet lämpenivät kuljetuksen aikana. Tämä otettiin huomioon tuloksia arvioitaessa (luku 4).

**Conclusion:** According to the stability test the a chlorophyll concentration could be decreased, if the samples warmed during the transport. This was taken into account in the performance evaluation.

**LIITE 5.1 LABORATORIOILTA SAATU PALAUTE***Appendix 5.1 Feedback sent by the participants*

Laboratorio	Kommentit teknisestä toteutuksesta	SYKE:n toimenpide
2	Klorofyllinäytteen A1K määrittäminen jäi epäselväksi. Ainoastaan tuloslomakkeella oli kerrottu, että tulos ilmoitetaan yksikössä abs/cm.	Synteettisen näytteen tarkoitus kuvataan raportin luvussa 2.4. Jatkossa jo ilmoituskirjeessä kerrotaan synteettisen näytteen tarkoitus.
3, 17, 24	Happinäytteet puuttuivat.	Osallistujille lähetettiin ennen näytteiden lähettämistä viesti, että happinäytteiden valmistus on epäonnistunut ja niitä ei lähetetä tämän pätevyyskokeen yhteydessä.
13	Asiakas olisi halunnut kestävävoimattomat TOC-näytteet.	Ilmoittautumiskirjeessä oli kerrottu, että kestävävoimattomia näytteitä ei voida toimittaa. Standardimenetelmä edellyttää, että TOC-näytteet kestävävoimattomia. Kestävävoimattomien näytteiden lähettäminen edellyttäisi perusteellista testausta SYKE:ssä, mikä lisäisi kustannuksia.
18	Pakettikortin teksti oli epäselvä.	Palaute otetaan huomioon tulevissa pätevyyskokeissa.
31	Näytteet saapuivat ajoissa, mutta näytteiden saapumisajankohdasta ei ollut informoitu laboratoriota. Klorofylli määritettiin 3.—4.6.	Klorofyllimäärityksessä määrittämisajankohta on oleellinen, sillä näytteet ovat huonosti säilyviä.

Laboratorio	Kommentit tuloksista	SYKE:n toimenpide
10, 18, 21, 32	Näytteen A1K a-klorofyllitulokset oli ilmoitettu väärässä yksikössä.	Tulostenkäsittelyyn otettiin korjatut tulokset.
30	SiO <sub>2</sub> -tulokset oli laskettu piinä.  Asiakas ei olisi tilannut näytettä synteettistä klorofyllinäytettä, jos olisi huomannut, että se on tarkoitettu spektrofotometriseen määrittämiseen.	Tulostenkäsittelyyn otettiin korjatut tulokset.  Klorofyllin fluoresenssimäärityksessä fluorometrin toiminta varmistetaan säännöllisesti spektrofotometristä määrittäystä vasten. Jatkossa ohjeistetaan tarkemmin, että myös fluoresenssimenetelmää käyttävät laboratoriota saavat klorofyllin synteettisen näytteen kautta ulkoisen laadunvarmistuksen spektrofotometriseen määrittämiseensä.
31	SiO <sub>2</sub> -tulokset oli ilmoitettu väärässä yksikössä.	Tulostenkäsittelyyn otettiin korjatut tulokset.

**LIITE 5.2 JÄRJESTÄJÄN PALAUTE OSALLISTUJILLE***Appendix 5 Feedback to the participants*

<b>Preanalyttiset virheet ja puutteet</b>
Sisäinen tiedonkulku puutteellista, sillä laboratorio ei ollut tietoinen näytteiden saapumisesta.
Sisäinen tiedonkulku puutteellista, sillä laboratoriolle ei mennyt viesti, että happinäytteitä ei lähetetä.

<b>Postanalyttiset virheet ja puutteet</b>
Tulos ilmoitettiin väärässä yksikössä (6 kpl).
Tulokset toimitettiin väärään osoitteeseen (SYKEN analytiikan asiantuntijalle) (1 kpl).
Klorofyllitulokset koodattiin spektrofotometriseksi määrittäykseksi, vaikka määrittäyksessä oli käytetty fluo- resenssispektrofotometriä (Muu menetelmä) (1 kpl).
Kahdeksan laboratoriota jätti klorofyllitulosten yhteydessä ilmoittamatta, minkä tyyppistä kyvettä oli käytetty.
Menetelmäkoodia ei ilmoitettu (1 kpl). SYKEssä menetelmäksi koodattiin Muu menetelmä.

**LIITE 6 VERTAILUARVOT JA NIIDEN MITTAUSEPÄVARMUUDET***Appendix 6 Evaluation of the assigned values and their uncertainties*

<b>Analyytti</b> <i>Analyte</i>	<b>Näyte</b> <i>Sample</i>	<b>Vertailuarvo</b> <i>Assigned value</i>	<b>Vertailuarvon määrittäminen</b> <i>Evaluation of the assigned values</i>	<b>U%</b>
<b>a-klorofylli</b> abs/cm ja µg/l	A1K	0,084	Robusti keskiarvo / <i>Robust mean</i>	1,2
	B2K	12,9	Robusti keskiarvo / <i>Robust mean</i>	4,9
	N3k	30,0	Robusti keskiarvo / <i>Robust mean</i>	3,4
<b>Saliniteetti</b> o/oo	A1S	2,258	Keskiarvo (salinometri) / <i>Mean (salino-meter)</i>	0,9
	B2S	4,19	Keskiarvo (salinometri) / <i>Mean (salino-meter)</i>	0,5
<b>SiO<sub>2</sub></b> mg/l	A1P	4,95	Robusti keskiarvo / <i>Robust mean</i>	2,3
	B2S	2,20	Robusti keskiarvo / <i>Robust mean</i>	3,4
	N3P	1,58	Robusti keskiarvo / <i>Robust mean</i>	4,0
<b>TOC</b> mg/l	A1C	2,82	Robusti keskiarvo / <i>Robust mean</i>	5,8
	B2C	5,66	Robusti keskiarvo / <i>Robust mean</i>	5,1
	N3C	5,12	Robusti keskiarvo / <i>Robust mean</i>	4,4

$$U\% = 100 \cdot (2 \cdot 1,25 \cdot s_{\text{rob}} / \sqrt{n}) / VA$$

missä:

U% = Vertailuarvon mittausepävarmuus prosentteina (*Uncertainty of the assigned value as percent*)VA = Vertailuarvo (*Assigned value*)n = Tulosten lukumäärä (*Number of the results*)s<sub>rob</sub> = Robusti keskihajonta (*Robust standard deviation*)

## LIITE 7 TULOSTAULUKOISSA ESIINTYVIÄ KÄSITTEITÄ

### Appendix 7 Explanations for the result sheets

#### Laboratoriokohtaiset tulokset (liitteet 8 ja 9)

<b>Analyte</b>	Analyytti (määritettävä alkuaine tai yhdiste)
<b>Unit</b>	Yksikkö
<b>Sample</b>	Näytekoodi
<b>z-Graphics</b>	z-arvo – graafinen tulostus
<b>z-value</b>	z-arvo $z = (x - X)/s_p$ , missä $x$ = Yksittäisen laboratorion tulos $X$ = Vertailuarvo $s_p$ = Arvioinnissa käytetty hajonta ( $s_p = s_{\text{target}}$ )
<b>Outl test OK</b>	Harha-arvotestin tulos: Yes – tulos ei ole harha-arvo H – Hampel-testissä tulos on harha-arvo C – Cochran-testissä rinnakkaistulokset poikkeavat merkitsevästi
<b>Assigned value</b>	Vertailuarvo
<b>2* Targ SD %</b>	Arvioinnissa käytetty kokonaishajonta 95 %:n luottamusvälillä ( $= 2 \cdot s_p$ )
<b>Lab's result</b>	Osallistujan raportoima tulos (tai rinnakkaistulosten keskiarvo)
<b>Md.</b>	Mediaani
<b>Mean</b>	Keskiarvo
<b>SD</b>	Keskihajonta
<b>SD%</b>	Keskihajonta, %
<b>Passed</b>	Tilastokäsittelyssä olleiden tulosten lukumäärä
<b>Missing</b>	Puuttuvien tulosten määrä, esim. tulos pienempi kuin määrittäysraja
<b>Num of labs</b>	Osallistujien kokonaismäärä

#### Yhteenveto z-arvoista (liite 12)

S – hyväksyttävä ( $-2 \leq z \leq 2$ )  
 Q – kyseenalainen ( $2 < z < 3$ ), positiivinen virhe, tulos poikkeaa vertailuarvosta enemmän kuin  $2 \cdot s_p$   
 q – kyseenalainen ( $-3 < z < -2$ ), negatiivinen virhe, tulos poikkeaa vertailuarvosta enemmän kuin  $2 \cdot s_p$   
 U – ei-hyväksyttävä ( $z \geq 3$ ), positiivinen virhe, tulos poikkeaa vertailuarvosta enemmän kuin  $3 \cdot s_p$   
 u – ei-hyväksyttävä ( $z \leq -3$ ), negatiivinen virhe, tulos poikkeaa vertailuarvosta enemmän kuin  $3 \cdot s_p$

#### Robusti laskenta vertailuarvon määrittämisessä

Robustin keskiarvon ja keskihajonnan laskeminen:

Suuruusjärjestyksessä olevista tuloksista ( $x_1, x_2, x_i, \dots, x_p$ ) lasketaan ensimmäinen robusti keskiarvo  $x^*$  ja sen keskihajonta  $s^*$

$$x^* = \text{tulosten } x_i \text{ mediaani} \quad (i = 1, 2, \dots, p)$$

$$s^* = 1,483 \cdot \text{mediaani erotuksista } |x_i - x^*| \quad (i = 1, 2, \dots, p)$$

Jokaiselle tulokselle  $x_i$  ( $i = 1, 2, \dots, p$ ) lasketaan uusi arvo:

$$x_i^* = \begin{cases} x^* - \phi, & \text{jos } x_i < x^* - \phi \\ x^* + \phi, & \text{jos } x_i > x^* + \phi \\ x_i & \text{muutoin} \end{cases}$$

Uusi robusti keskiarvo ja -hajonta  $x^*$  ja  $s^*$  lasketaan seuraavasti:

$$x^* = \sum x_i^* / p$$

$$s^* = 1,134 \cdot \sqrt{\sum (x_i^* - x^*)^2 / (p - 1)}$$

Robustia keskiarvoa ja -hajontaa  $x^*$  ja  $s^*$  voidaan muuntaa niin kauan, kunnes esim. kolmas merkitsevä numero ei enää muutu.

**LIITE 7 TULOSTAULUKOISSA ESIINTYVIÄ KÄSITTEITÄ (jatkuu)****Appendix 7 Explanations for the result sheets (continues)****Results of each participant (Appendixes 8 and 9)**

<b>Sample</b>	The code of the sample
<b>z-Graphics</b>	z score - the graphical presentation
<b>z score</b>	calculated as follows: $z = (x_i - X)/s_p$ , where $x_i$ = the result of the individual laboratory $X$ = the reference value ( <i>the assigned value</i> ) $s_p$ = the target value of the standard deviation for proficiency assessment
<b>Outl test OK</b>	yes - the result passed the outlier test H = Hampel test (a test for the mean value) In addition, in robust statistics some results deviating from the original robust mean have been rejected
<b>Assigned value</b>	the reference value
<b>2* Targ SD %</b>	the target value of total standard deviation for proficiency assessment ( $s_p$ ) at the 95 % confidence level, equal $2 \cdot s_p$
<b>Lab's result</b>	the result reported by the participant (the mean value of the replicates)
<b>Md.</b>	Median
<b>Mean</b>	Mean
<b>Robust mean</b>	Robust mean
<b>SD</b>	Standard deviation
<b>SD%</b>	Standard deviation, %
<b>SD %rob</b>	Robust standard deviation, %
<b>Passed</b>	The results passed the outlier test
<b>Missing</b>	i.e. < DL
<b>Num of labs</b>	the total number of the participants

**Summary on the z scores**

S – satisfactory (  $-2 \leq z \leq 2$  )

Q – questionable (  $2 < z < 3$  ), positive error, the result deviates more than  $2 \cdot s_p$  from the assigned value

q – questionable (  $-3 < z < -2$  ), negative error, the result deviates more than  $2 \cdot s_p$  from the assigned value

U – unsatisfactory (  $z \geq 3$  ), positive error, the result deviates more than  $3 \cdot s_p$  from the assigned value

u – unsatisfactory (  $z \leq -3$  ), negative error, the result deviates more than  $3 \cdot s_p$  from the assigned value

**Robust analysis**

The items of data is sorted into increasing order,  $x_1, x_2, x_i, \dots, x_p$ .

Initial values for  $x^*$  and  $s^*$  are calculated as:

$X^* = \text{median of } x_i \quad (i = 1, 2, \dots, p)$

$s^* = 1.483 \text{ median of } |x_i - x^*| \quad (i = 1, 2, \dots, p)$

For each  $x_i$  ( $i = 1, 2, \dots, p$ ) is calculated:

$x_i^* = x^* - \varphi \quad \text{if } x_i < x^* - \varphi$

$x_i^* = x^* + \varphi \quad \text{if } x_i > x^* + \varphi$

$x_i^* = x_i \quad \text{otherwise}$

The new values of  $x^*$  and  $s^*$  are calculated from:

$$x^* = \sum x_i^* / p$$

$$s^* = 1.134 \sqrt{\sum (x_i^* - x^*)^2 / (p-1)}$$

The robust estimates  $x^*$  and  $s^*$  can be derived by an iterative calculation, i.e. by updating the values of  $x^*$  and  $s^*$  several times, until the process convergences.



## LIITE 8. LABORATORIOKOHTAISET TULOKSET

## APPENDIX 8. Results of each participant

Analyte	Unit	Sample	z-Graphics						Z- value	Outl test OK	Assigned value	2* Targ SD%	Lab's result	Md.	Mean	SD	SD%	Pas- sed	Outl. fail- ed	Mis- sing	Num of labs
			-3	-2	-1	0	+1	+2													
Laboratory 1																					
SiO2	mg/l	A1P						-1,090	yes	4,95	10	4,68	4,93	4,9	0,248	5,1	17	0	0	17	
	mg/l	B2S						-1,180	yes	2,2	10	2,07	2,19	2,21	0,118	5,4	15	1	0	16	
	mg/l	N3P						-0,297	yes	1,58	10	1,56	1,56	1,58	0,0853	5,4	12	1	0	13	
TOC	mg/l	A1C						0,378	yes	2,82	15	2,9	2,86	2,83	0,262	9,3	17	1	0	18	
	mg/l	B2C						0,448	yes	5,66	15	5,85	5,78	5,66	0,466	8,2	15	0	0	15	
	mg/l	N3C						0,430	yes	5,12	10	5,23	5,19	5,08	0,405	8	18	0	0	18	
Laboratory 2																					
a-chlorophyll	abs/cm	A1K						46,200	yes	0,084	10	0,278	0,0844	0,0929	0,0404	43,5	23	3	0	26	
	µg/l	B2K						-0,620	yes	12,9	20	12,1	13,2	12,8	1,2	9,4	21	3	0	24	
SiO2	mg/l	A1P						-0,020	yes	4,95	10	4,95	4,93	4,9	0,248	5,1	17	0	0	17	
	mg/l	B2S						-0,636	yes	2,2	10	2,13	2,19	2,21	0,118	5,4	15	1	0	16	
Laboratory 3																					
a-chlorophyll	abs/cm	A1K						0,000	yes	0,084	10	0,084	0,0844	0,0929	0,0404	43,5	23	3	0	26	
	µg/l	B2K						0,388	yes	12,9	20	13,4	13,2	12,8	1,2	9,4	21	3	0	24	
	µg/l	N3K						0,433	yes	30	20	31,3	30,3	29,9	2,12	7,1	22	1	0	23	
TOC	mg/l	A1C						-0,993	yes	2,82	15	2,61	2,86	2,83	0,262	9,3	17	1	0	18	
	mg/l	B2C						-0,224	yes	5,66	15	5,57	5,78	5,66	0,466	8,2	15	0	0	15	
	mg/l	N3C						-4,140	yes	5,12	10	4,06	5,19	5,08	0,405	8	18	0	0	18	
Laboratory 4																					
a-chlorophyll	abs/cm	A1K						0,905	yes	0,084	10	0,0878	0,0844	0,0929	0,0404	43,5	23	3	0	26	
	µg/l	B2K						0,388	yes	12,9	20	13,4	13,2	12,8	1,2	9,4	21	3	0	24	
	µg/l	N3K						-1,100	yes	30	20	26,7	30,3	29,9	2,12	7,1	22	1	0	23	
Salinity	o/oo	A1S						0,051	yes	2,26	3,5	2,260	2,26	2,26	0,0401	1,8	7	0	0	7	
	o/oo	B2S						-0,068	yes	4,19	3,5	4,185	4,19	4,2	0,0239	0,6	7	0	0	7	
SiO2	mg/l	A1P						0,081	yes	4,95	10	4,97	4,93	4,9	0,248	5,1	17	0	0	17	
	mg/l	B2S						0,182	yes	2,2	10	2,22	2,19	2,21	0,118	5,4	15	1	0	16	
	mg/l	N3P						-0,253	yes	1,58	10	1,56	1,56	1,58	0,0853	5,4	12	1	0	13	
TOC	mg/l	A1C						-0,378	yes	2,82	15	2,74	2,86	2,83	0,262	9,3	17	1	0	18	
	mg/l	B2C						-0,931	yes	5,66	15	5,27	5,78	5,66	0,466	8,2	15	0	0	15	
	mg/l	N3C						0,430	yes	5,12	10	5,23	5,19	5,08	0,405	8	18	0	0	18	
Laboratory 5																					
TOC	mg/l	A1C						-1,420	yes	2,82	15	2,52	2,86	2,83	0,262	9,3	17	1	0	18	
	mg/l	N3C						-1,330	yes	5,12	10	4,78	5,19	5,08	0,405	8	18	0	0	18	
Laboratory 6																					
a-chlorophyll	abs/cm	A1K						-0,095	yes	0,084	10	0,0836	0,0844	0,0929	0,0404	43,5	23	3	0	26	
	µg/l	B2K						-1,470	yes	12,9	20	11	13,2	12,8	1,2	9,4	21	3	0	24	
	µg/l	N3K						-1,700	yes	30	20	24,9	30,3	29,9	2,12	7,1	22	1	0	23	
TOC	mg/l	A1C						-1,700	yes	2,82	15	2,46	2,86	2,83	0,262	9,3	17	1	0	18	
	mg/l	B2C						-1,440	yes	5,66	15	5,05	5,78	5,66	0,466	8,2	15	0	0	15	
	mg/l	N3C						-1,880	yes	5,12	10	4,64	5,19	5,08	0,405	8	18	0	0	18	
Laboratory 7																					
a-chlorophyll	abs/cm	A1K						0,000	yes	0,084	10	0,084	0,0844	0,0929	0,0404	43,5	23	3	0	26	
	µg/l	B2K						0,775	yes	12,9	20	13,9	13,2	12,8	1,2	9,4	21	3	0	24	
	µg/l	N3K						0,133	yes	30	20	30,4	30,3	29,9	2,12	7,1	22	1	0	23	
Laboratory 8																					
a-chlorophyll	abs/cm	A1K						0,476	yes	0,084	10	0,086	0,0844	0,0929	0,0404	43,5	23	3	0	26	
	µg/l	B2K						-1,240	yes	12,9	20	11,3	13,2	12,8	1,2	9,4	21	3	0	24	
	µg/l	N3K						-0,300	yes	30	20	29,1	30,3	29,9	2,12	7,1	22	1	0	23	
SiO2	mg/l	A1P						-0,465	yes	4,95	10	4,83	4,93	4,9	0,248	5,1	17	0	0	17	
	mg/l	B2S						-0,545	yes	2,2	10	2,14	2,19	2,21	0,118	5,4	15	1	0	16	
	mg/l	N3P						0,000	yes	1,58	10	1,58	1,56	1,58	0,0853	5,4	12	1	0	13	
TOC	mg/l	A1C						1,820	yes	2,82	15	3,21	2,86	2,83	0,262	9,3	17	1	0	18	
	mg/l	B2C						0,448	yes	5,66	15	5,85	5,78	5,66	0,466	8,2	15	0	0	15	
	mg/l	N3C						0,703	yes	5,12	10	5,3	5,19	5,08	0,405	8	18	0	0	18	

Outlier test failed: C - Cochran, G1 - Grubbs(1-outlier algorithm), G2 - Grubbs(2-outliers algorithm), H - Hampel, M - manual

SYKE - Interlaboratory comparison test 4/2010

Analyte	Unit	Sample	z-Graphics						Z- value	Outl test OK	Assigned value	2* Targ SD%	Lab's result	Md.	Mean	SD	SD%	Pas- sed	Outl. fail- ed	Mis- sing	Num of labs
			-3	-2	-1	0	+1	+2													
Laboratory 9																					
a-chlorophyll	abs/cm	A1K						0,000	yes	0,084	10	0,084	0,0844	0,0929	0,0404	43,5	23	3	0	26	
	µg/l	B2K						-0,853	yes	12,9	20	11,8	13,2	12,8	1,2	9,4	21	3	0	24	
	µg/l	N3K						-0,633	yes	30	20	28,1	30,3	29,9	2,12	7,1	22	1	0	23	
SiO2	mg/l	A1P						-0,687	yes	4,95	10	4,78	4,93	4,9	0,248	5,1	17	0	0	17	
	mg/l	B2S						-1,270	yes	2,2	10	2,06	2,19	2,21	0,118	5,4	15	1	0	16	
	mg/l	N3P						-0,506	yes	1,58	10	1,54	1,56	1,58	0,0853	5,4	12	1	0	13	
Laboratory 10																					
a-chlorophyll	abs/cm	A1K						0,143	yes	0,084	10	0,0846	0,0844	0,0929	0,0404	43,5	23	3	0	26	
	µg/l	B2K						0,155	yes	12,9	20	13,1	13,2	12,8	1,2	9,4	21	3	0	24	
	µg/l	N3K						0,133	yes	30	20	30,4	30,3	29,9	2,12	7,1	22	1	0	23	
Salinity	o/oo	A1S						-0,456	yes	2,26	3,5	2,24	2,26	2,26	0,0401	1,8	7	0	0	7	
	o/oo	B2S						-0,273	yes	4,19	3,5	4,17	4,19	4,2	0,0239	0,6	7	0	0	7	
SiO2	mg/l	A1P						-0,869	yes	4,95	10	4,73	4,93	4,9	0,248	5,1	17	0	0	17	
	mg/l	B2S						-0,182	yes	2,2	10	2,18	2,19	2,21	0,118	5,4	15	1	0	16	
	mg/l	N3P						0,380	yes	1,58	10	1,61	1,56	1,58	0,0853	5,4	12	1	0	13	
TOC	mg/l	A1C						1,490	yes	2,82	15	3,13	2,86	2,83	0,262	9,3	17	1	0	18	
	mg/l	B2C						0,872	yes	5,66	15	6,03	5,78	5,66	0,466	8,2	15	0	0	15	
	mg/l	N3C						1,760	yes	5,12	10	5,57	5,19	5,08	0,405	8	18	0	0	18	
Laboratory 11																					
a-chlorophyll	abs/cm	A1K						-19,900	H	0,084	10	0,0005	0,0844	0,0929	0,0404	43,5	23	3	0	26	
	µg/l	B2K						-3,650	H	12,9	20	8,19	13,2	12,8	1,2	9,4	21	3	0	24	
	µg/l	N3K						0,033	yes	30	20	30,1	30,3	29,9	2,12	7,1	22	1	0	23	
Salinity	o/oo	A1S						-1,210	yes	2,26	3,5	2,21	2,26	2,26	0,0401	1,8	7	0	0	7	
	o/oo	B2S						0,682	yes	4,19	3,5	4,24	4,19	4,2	0,0239	0,6	7	0	0	7	
SiO2	mg/l	A1P						-2,590	yes	4,95	10	4,31	4,93	4,9	0,248	5,1	17	0	0	17	
	mg/l	B2S						1,090	yes	2,2	10	2,32	2,19	2,21	0,118	5,4	15	1	0	16	
	mg/l	N3P						-1,960	yes	1,58	10	1,42	1,56	1,58	0,0853	5,4	12	1	0	13	
TOC	mg/l	A1C						0,449	yes	2,82	15	2,92	2,86	2,83	0,262	9,3	17	1	0	18	
	mg/l	B2C						0,212	yes	5,66	15	5,75	5,78	5,66	0,466	8,2	15	0	0	15	
	mg/l	N3C						-0,117	yes	5,12	10	5,09	5,19	5,08	0,405	8	18	0	0	18	
Laboratory 12																					
a-chlorophyll	abs/cm	A1K						-0,238	yes	0,084	10	0,083	0,0844	0,0929	0,0404	43,5	23	3	0	26	
	µg/l	B2K						-7,830	H	12,9	20	2,797	13,2	12,8	1,2	9,4	21	3	0	24	
	µg/l	N3K						-8,360	H	30	20	4,909	30,3	29,9	2,12	7,1	22	1	0	23	
Salinity	o/oo	A1S						0,557	yes	2,26	3,5	2,28	2,26	2,26	0,0401	1,8	7	0	0	7	
	o/oo	B2S						0,000	yes	4,19	3,5	4,19	4,19	4,2	0,0239	0,6	7	0	0	7	
TOC	mg/l	A1C						0,225	yes	2,82	15	2,87	2,86	2,83	0,262	9,3	17	1	0	18	
	mg/l	B2C						-1,160	yes	5,66	15	5,17	5,78	5,66	0,466	8,2	15	0	0	15	
	mg/l	N3C						-1,840	yes	5,12	10	4,65	5,19	5,08	0,405	8	18	0	0	18	
Laboratory 13																					
a-chlorophyll	abs/cm	A1K						0,095	yes	0,084	10	0,0844	0,0844	0,0929	0,0404	43,5	23	3	0	26	
	µg/l	B2K						0,698	yes	12,9	20	13,8	13,2	12,8	1,2	9,4	21	3	0	24	
	µg/l	N3K						0,367	yes	30	20	31,1	30,3	29,9	2,12	7,1	22	1	0	23	
Salinity	o/oo	A1S						2,080	yes	2,26	3,5	2,34	2,26	2,26	0,0401	1,8	7	0	0	7	
	o/oo	B2S						0,409	yes	4,19	3,5	4,22	4,19	4,2	0,0239	0,6	7	0	0	7	
SiO2	mg/l	A1P						-0,101	yes	4,95	10	4,92	4,93	4,9	0,248	5,1	17	0	0	17	
	mg/l	B2S						-0,727	yes	2,2	10	2,12	2,19	2,21	0,118	5,4	15	1	0	16	
	mg/l	N3P						-0,759	yes	1,58	10	1,52	1,56	1,58	0,0853	5,4	12	1	0	13	
TOC	mg/l	A1C						5,440	H	2,82	15	3,97	2,86	2,83	0,262	9,3	17	1	0	18	
	mg/l	B2C						2,430	yes	5,66	15	6,69	5,78	5,66	0,466	8,2	15	0	0	15	
	mg/l	N3C						1,350	yes	5,12	10	5,46	5,19	5,08	0,405	8	18	0	0	18	
Laboratory 14																					
a-chlorophyll	abs/cm	A1K						-1,190	yes	0,084	10	0,079	0,0844	0,0929	0,0404	43,5	23	3	0	26	
	µg/l	B2K						-0,667	yes	12,9	20	12,04	13,2	12,8	1,2	9,4	21	3	0	24	
	µg/l	N3K						-1,040	yes	30	20	26,89	30,3	29,9	2,12	7,1	22	1	0	23	
Laboratory 15																					
a-chlorophyll	abs/cm	A1K						-3,810	H	0,084	10	0,068	0,0844	0,0929	0,0404	43,5	23	3	0	26	
	µg/l	B2K						-2,170	yes	12,9	20	10,1	13,2	12,8	1,2	9,4	21	3	0	24	
	µg/l	N3K						-0,633	yes	30	20	28,1	30,3	29,9	2,12	7,1	22	1	0	23	
Laboratory 16																					
a-chlorophyll	abs/cm	A1K						0,357	yes	0,084	10	0,0855	0,0844	0,0929	0,0404	43,5	23	3	0	26	
	µg/l	B2K						-0,155	yes	12,9	20	12,7	13,2	12,8	1,2	9,4	21	3	0	24	
	µg/l	N3K						-0,433	yes	30	20	28,7	30,3	29,9	2,12	7,1	22	1	0	23	

Outlier test failed: C - Cochran, G1 - Grubbs(1-outlier algorithm), G2 - Grubbs(2-outliers algorithm), H - Hampel, M - manual

Analyte	Unit	Sample	z-Graphics						Z- value	Outl- test OK	Assigned- value	2* Targ SD%	Lab's result	Md.	Mean	SD	SD%	Pas- sed	Outl- failed	Mis- sing	Num- of labs
			-3	-2	-1	0	+1	+2													
Laboratory 17																					
a-chlorophyll	abs/cm	A1K						-0,952	yes	0,084	10	0,080	0,0844	0,0929	0,0404	43,5	23	3	0	26	
	µg/l	N3K						-0,033	yes	30	20	29,9	30,3	29,9	2,12	7,1	22	1	0	23	
TOC	mg/l	A1C						0,816	yes	2,82	15	2,99	2,86	2,83	0,262	9,3	17	1	0	18	
	mg/l	N3C						1,040	yes	5,12	10	5,39	5,19	5,08	0,405	8	18	0	0	18	
Laboratory 18																					
a-chlorophyll	abs/cm	A1K						0,214	yes	0,084	10	0,0849	0,0844	0,0929	0,0404	43,5	23	3	0	26	
	µg/l	B2K						-0,233	yes	12,9	20	12,6	13,2	12,8	1,2	9,4	21	3	0	24	
	µg/l	N3K						1,300	yes	30	20	33,9	30,3	29,9	2,12	7,1	22	1	0	23	
SiO2	mg/l	A1P						0,384	yes	4,95	10	5,04	4,93	4,9	0,248	5,1	17	0	0	17	
	mg/l	B2S						-0,727	yes	2,2	10	2,12	2,19	2,21	0,118	5,4	15	1	0	16	
	mg/l	N3P						0,759	yes	1,58	10	1,64	1,56	1,58	0,0853	5,4	12	1	0	13	
TOC	mg/l	A1C						-1,390	yes	2,82	15	2,52	2,86	2,83	0,262	9,3	17	1	0	18	
	mg/l	B2C						-0,895	yes	5,66	15	5,28	5,78	5,66	0,466	8,2	15	0	0	15	
	mg/l	N3C						-1,390	yes	5,12	10	4,77	5,19	5,08	0,405	8	18	0	0	18	
Laboratory 19																					
a-chlorophyll	abs/cm	A1K						1,570	yes	0,084	10	0,0906	0,0844	0,0929	0,0404	43,5	23	3	0	26	
	µg/l	B2K						0,233	yes	12,9	20	13,2	13,2	12,8	1,2	9,4	21	3	0	24	
	µg/l	N3K						0,100	yes	30	20	30,3	30,3	29,9	2,12	7,1	22	1	0	23	
SiO2	mg/l	A1P						-0,364	yes	4,95	10	4,86	4,93	4,9	0,248	5,1	17	0	0	17	
	mg/l	B2S						0,455	yes	2,2	10	2,25	2,19	2,21	0,118	5,4	15	1	0	16	
	mg/l	N3P						-1,140	yes	1,58	10	1,49	1,56	1,58	0,0853	5,4	12	1	0	13	
TOC	mg/l	A1C						-1,800	yes	2,82	15	2,44	2,86	2,83	0,262	9,3	17	1	0	18	
	mg/l	B2C						-0,742	yes	5,66	15	5,35	5,78	5,66	0,466	8,2	15	0	0	15	
	mg/l	N3C						-1,170	yes	5,12	10	4,82	5,19	5,08	0,405	8	18	0	0	18	
Laboratory 20																					
a-chlorophyll	abs/cm	A1K						0,333	yes	0,084	10	0,0854	0,0844	0,0929	0,0404	43,5	23	3	0	26	
	µg/l	B2K						0,388	yes	12,9	20	13,4	13,2	12,8	1,2	9,4	21	3	0	24	
	µg/l	N3K						0,400	yes	30	20	31,2	30,3	29,9	2,12	7,1	22	1	0	23	
SiO2	mg/l	A1P						0,545	yes	4,95	10	5,08	4,93	4,9	0,248	5,1	17	0	0	17	
	mg/l	B2S						2,410	yes	2,2	10	2,46	2,19	2,21	0,118	5,4	15	1	0	16	
	mg/l	N3P						1,080	yes	1,58	10	1,67	1,56	1,58	0,0853	5,4	12	1	0	13	
TOC	mg/l	A1C						0,544	yes	2,82	15	2,94	2,86	2,83	0,262	9,3	17	1	0	18	
	mg/l	B2C						0,660	yes	5,66	15	5,94	5,78	5,66	0,466	8,2	15	0	0	15	
	mg/l	N3C						0,332	yes	5,12	10	5,21	5,19	5,08	0,405	8	18	0	0	18	
Laboratory 21																					
a-chlorophyll	abs/cm	A1K						-0,238	yes	0,084	10	0,083	0,0844	0,0929	0,0404	43,5	23	3	0	26	
	µg/l	B2K						0,465	yes	12,9	20	13,5	13,2	12,8	1,2	9,4	21	3	0	24	
	µg/l	N3K						0,567	yes	30	20	31,7	30,3	29,9	2,12	7,1	22	1	0	23	
Laboratory 22																					
SiO2	mg/l	A1P						-1,470	yes	4,95	10	4,58	4,93	4,9	0,248	5,1	17	0	0	17	
	mg/l	B2S						-8,050	H	2,2	10	1,31	2,19	2,21	0,118	5,4	15	1	0	16	
	mg/l	N3P						-9,560	H	1,58	10	0,825	1,56	1,58	0,0853	5,4	12	1	0	13	
Laboratory 23																					
TOC	mg/l	A1C						-0,024	yes	2,82	15	2,81	2,86	2,83	0,262	9,3	17	1	0	18	
	mg/l	N3C						-0,684	yes	5,12	10	4,95	5,19	5,08	0,405	8	18	0	0	18	
Laboratory 24																					
a-chlorophyll	abs/cm	A1K						0,190	yes	0,084	10	0,0848	0,0844	0,0929	0,0404	43,5	23	3	0	26	
	µg/l	N3K						0,410	yes	30	20	31.23	30,3	29,9	2,12	7,1	22	1	0	23	
Laboratory 25																					
SiO2	mg/l	A1P						1,660	yes	4,95	10	5,36	4,93	4,9	0,248	5,1	17	0	0	17	
	mg/l	B2S						1,500	yes	2,2	10	2,37	2,19	2,21	0,118	5,4	15	1	0	16	
	mg/l	N3P						1,710	yes	1,58	10	1,71	1,56	1,58	0,0853	5,4	12	1	0	13	
Laboratory 26																					
TOC	mg/l	A1C						-0,567	yes	2,82	15	2,7	2,86	2,83	0,262	9,3	17	1	0	18	
	mg/l	B2C						0,801	yes	5,66	15	6	5,78	5,66	0,466	8,2	15	0	0	15	
	mg/l	N3C						-0,664	yes	5,12	10	4,95	5,19	5,08	0,405	8	18	0	0	18	
Laboratory 27																					
a-chlorophyll	abs/cm	A1K						0,548	yes	0,084	10	0,0863	0,0844	0,0929	0,0404	43,5	23	3	0	26	
	µg/l	B2K						1,240	yes	12,9	20	14,5	13,2	12,8	1,2	9,4	21	3	0	24	
	µg/l	N3K						0,100	yes	30	20	30,3	30,3	29,9	2,12	7,1	22	1	0	23	

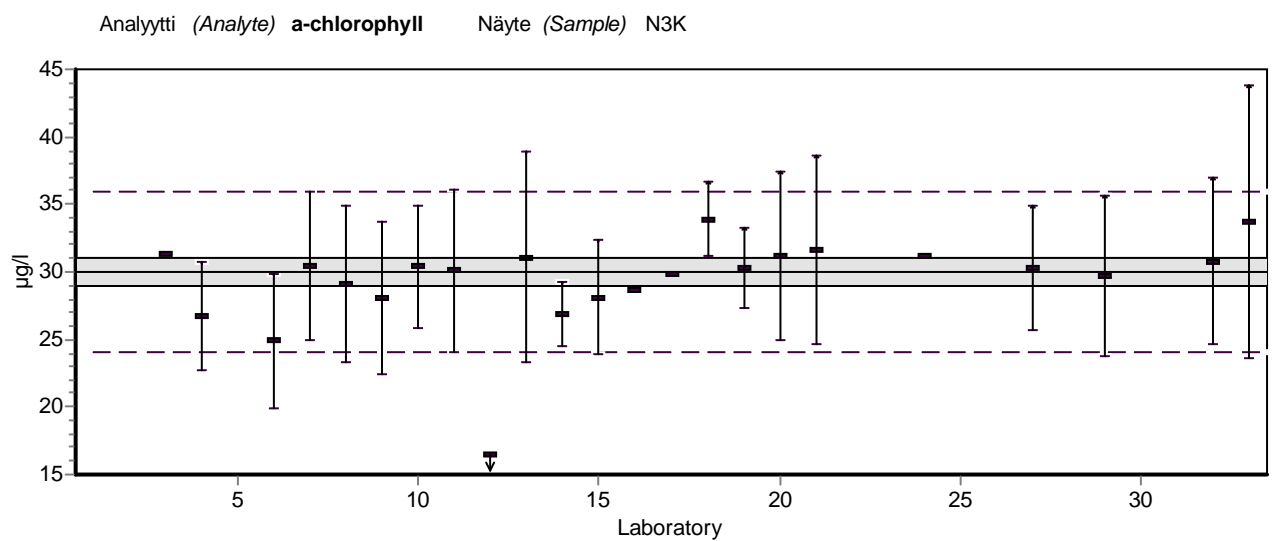
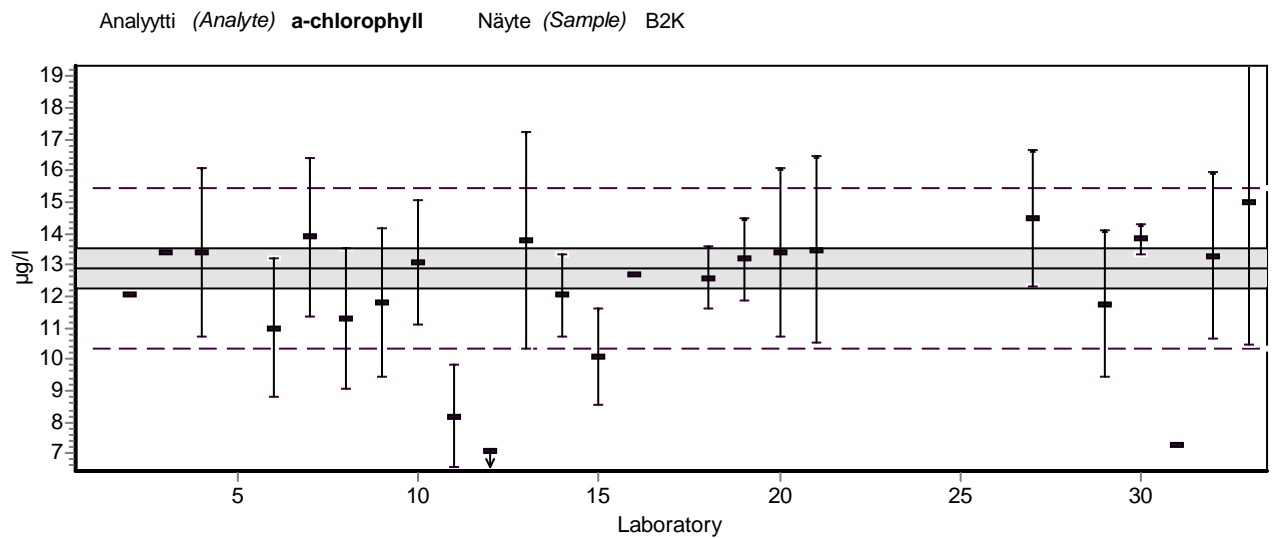
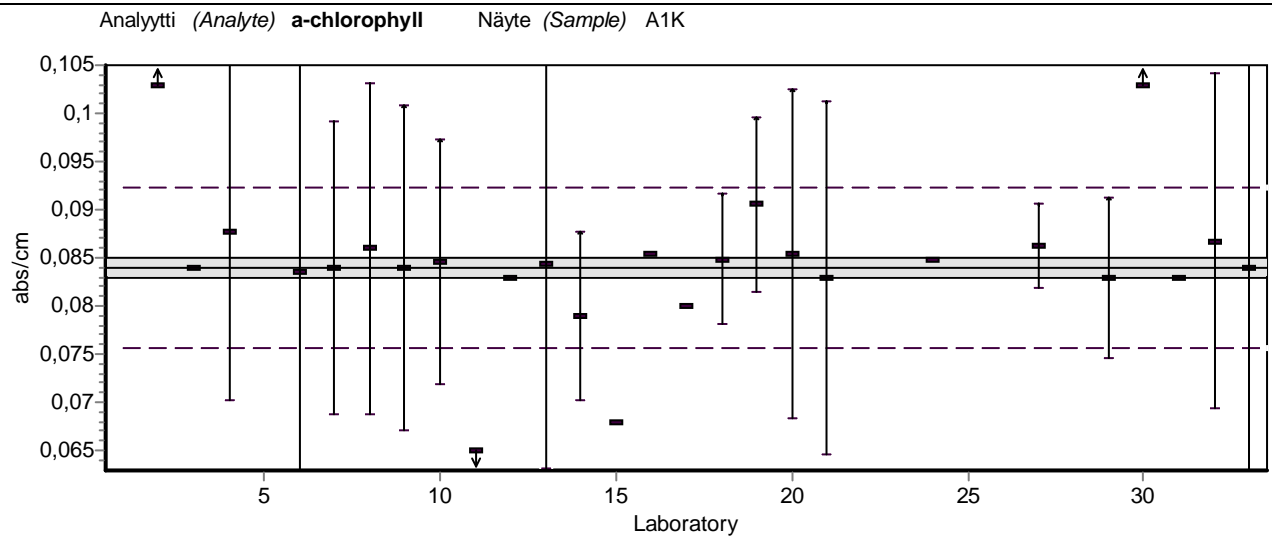
Outlier test failed: C - Cochran, G1 - Grubbs(1-outlier algorithm), G2 - Grubbs(2-outliers algorithm), H - Hampel, M - manual

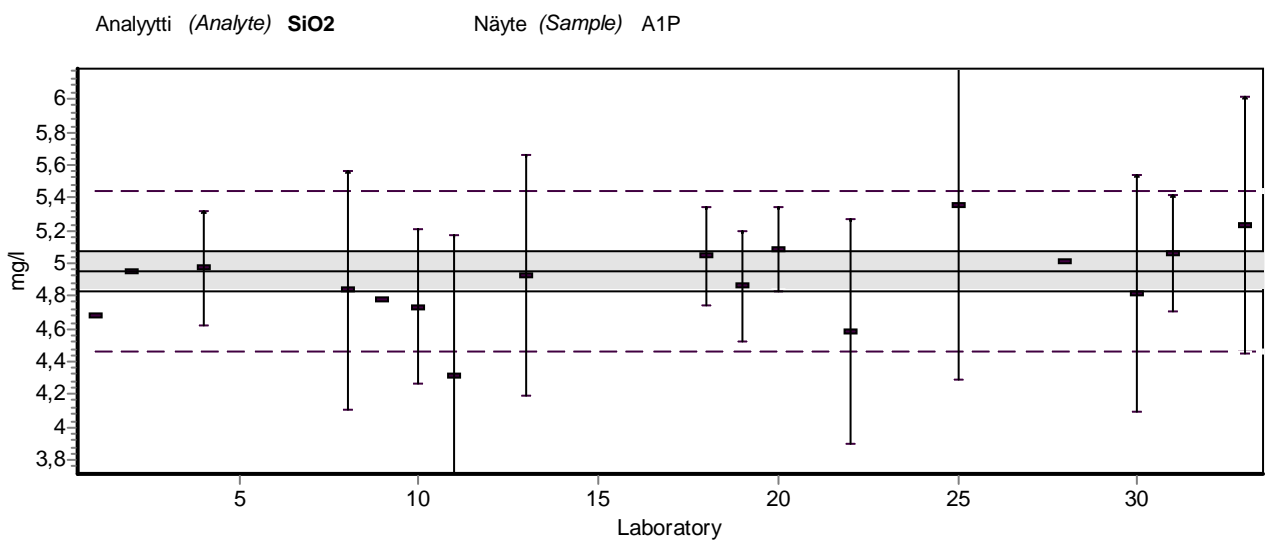
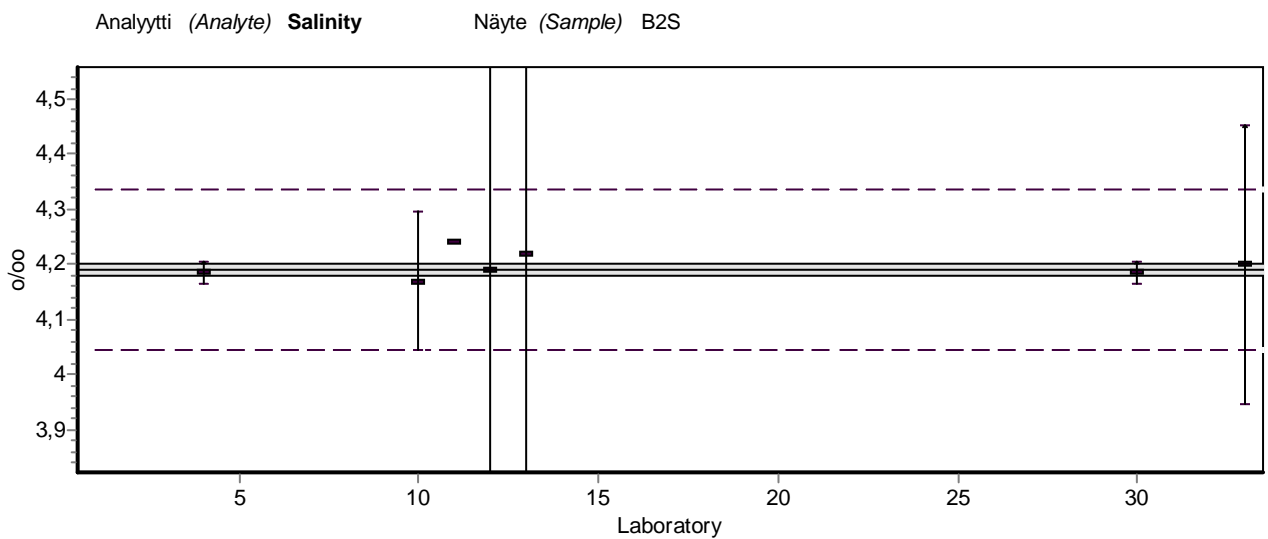
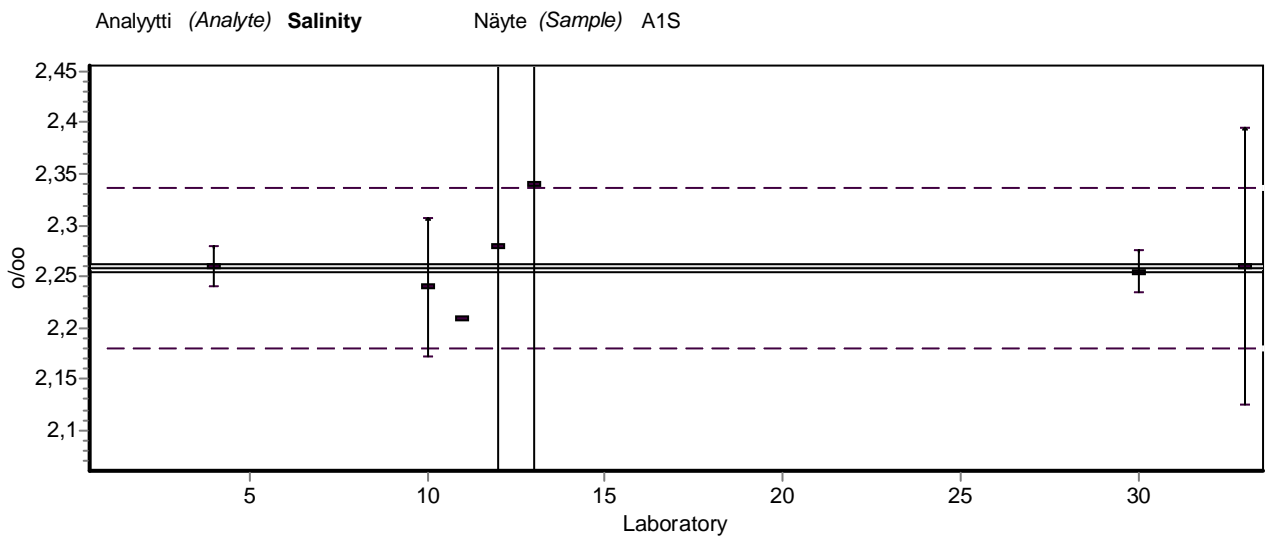
SYKE - Interlaboratory comparison test 4/2010

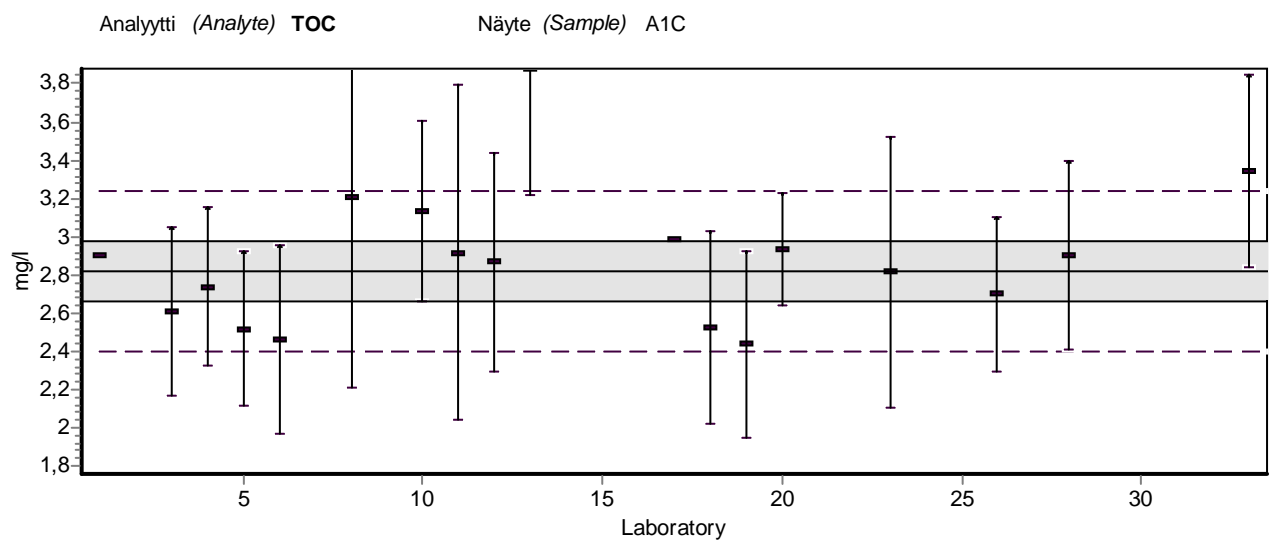
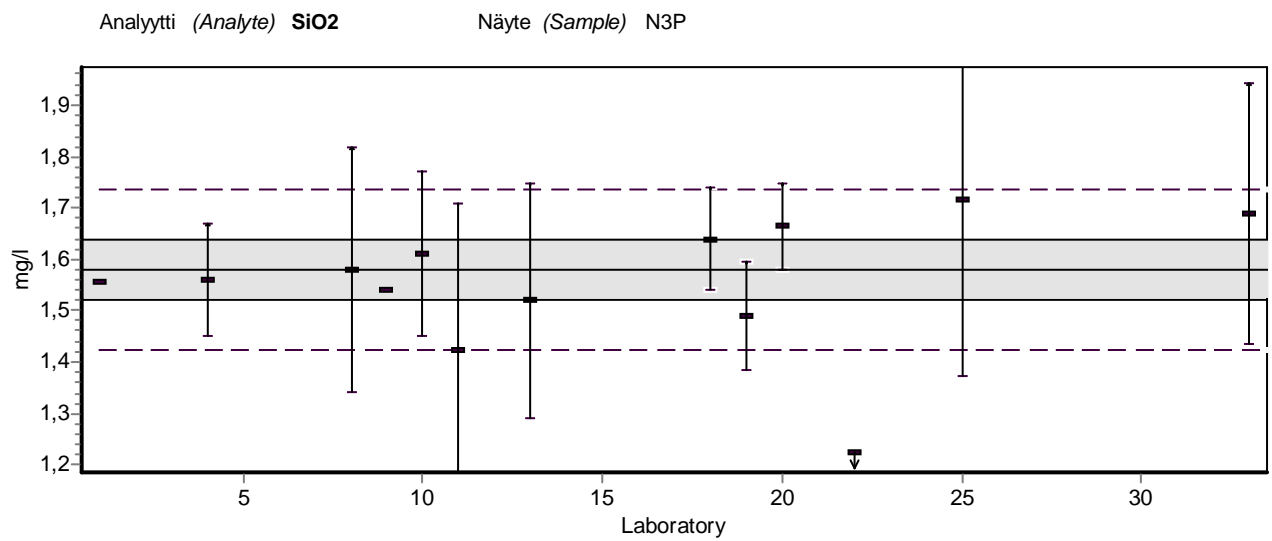
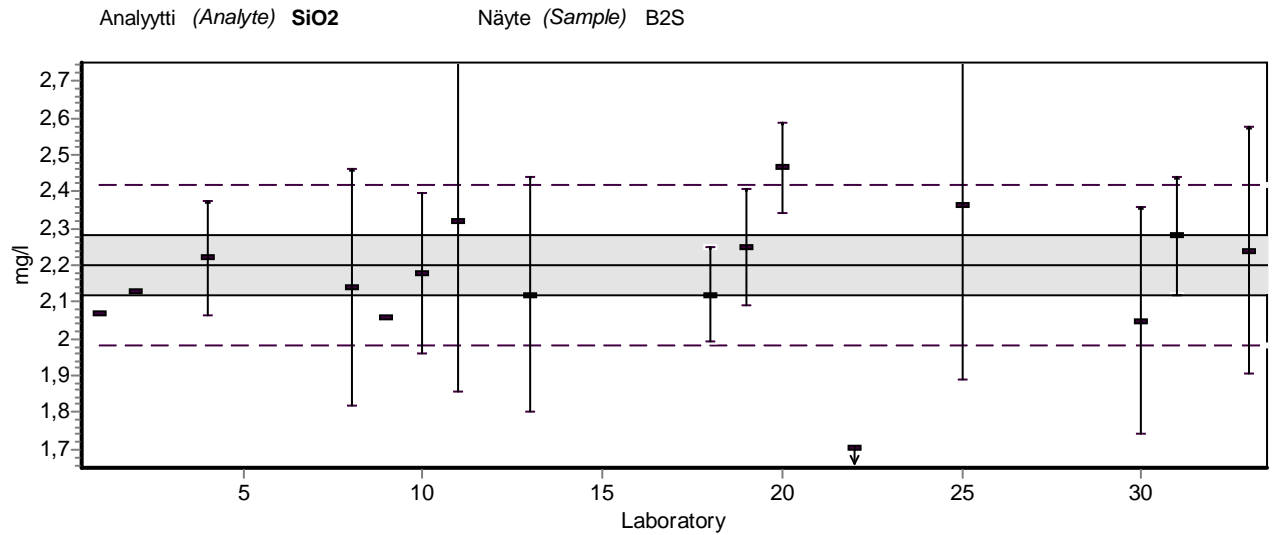
Analyte	Unit	Sample	z-Graphics							Z- value	Outl test OK	Assigned value	2* Targ SD%	Lab's result	Md.	Mean	SD	SD%	Pas- sed	Outl. fai- led	Mis- sing	Num of labs
			-3	-2	-1	0	+1	+2	+3													
Laboratory 28																						
SiO2	mg/l	A1P						0,263	yes	4,95	10	5,02	4,93	4,9	0,248	5,1	17	0	0	17		
TOC	mg/l	A1C						0,378	yes	2,82	15	2,9	2,86	2,83	0,262	9,3	17	1	0	18		
	mg/l	B2C						0,589	yes	5,66	15	5,91	5,78	5,66	0,466	8,2	15	0	0	15		
	mg/l	N3C						1,370	yes	5,12	10	5,47	5,19	5,08	0,405	8	18	0	0	18		
Laboratory 29																						
a-chlorophyll	abs/cm	A1K						-0,238	yes	0,084	10	0,083	0,0844	0,0929	0,0404	43,5	23	3	0	26		
	µg/l	B2K						-0,868	yes	12,9	20	11,78	13,2	12,8	1,2	9,4	21	3	0	24		
	µg/l	N3K						-0,083	yes	30	20	29,75	30,3	29,9	2,12	7,1	22	1	0	23		
Laboratory 30																						
a-chlorophyll	abs/cm	A1K						339000,	H	0,084	10	1421,83	0,0844	0,0929	0,0404	43,5	23	3	0	26		
	µg/l	B2K						0,721	yes	12,9	20	13,83	13,2	12,8	1,2	9,4	21	3	0	24		
Salinity	o/oo	A1S						-0,076	yes	2,26	3,5	2,255	2,26	2,26	0,0401	1,8	7	0	0	7		
	o/oo	B2S						-0,068	yes	4,19	3,5	4,185	4,19	4,2	0,0239	0,6	7	0	0	7		
SiO2	mg/l	A1P						-0,525	yes	4,95	10	4,82	4,93	4,9	0,248	5,1	17	0	0	17		
	mg/l	B2S						-1,360	yes	2,2	10	2,05	2,19	2,21	0,118	5,4	15	1	0	16		
Laboratory 31																						
a-chlorophyll	abs/cm	A1K						-0,238	yes	0,084	10	0,083	0,0844	0,0929	0,0404	43,5	23	3	0	26		
	µg/l	B2K						-4,340	H	12,9	20	7,3	13,2	12,8	1,2	9,4	21	3	0	24		
SiO2	mg/l	A1P						0,444	yes	4,95	10	5,06	4,93	4,9	0,248	5,1	17	0	0	17		
	mg/l	B2S						0,727	yes	2,2	10	2,28	2,19	2,21	0,118	5,4	15	1	0	16		
Laboratory 32																						
a-chlorophyll	abs/cm	A1K						0,667	yes	0,084	10	0,0868	0,0844	0,0929	0,0404	43,5	23	3	0	26		
	µg/l	B2K						0,310	yes	12,9	20	13,3	13,2	12,8	1,2	9,4	21	3	0	24		
	µg/l	N3K						0,267	yes	30	20	30,8	30,3	29,9	2,12	7,1	22	1	0	23		
Laboratory 33																						
a-chlorophyll	abs/cm	A1K						0,000	yes	0,084	10	0,084	0,0844	0,0929	0,0404	43,5	23	3	0	26		
	µg/l	B2K						1,620	yes	12,9	20	14,994	13,2	12,8	1,2	9,4	21	3	0	24		
	µg/l	N3K						1,220	yes	30	20	33,662	30,3	29,9	2,12	7,1	22	1	0	23		
Salinity	o/oo	A1S						0,051	yes	2,26	3,5	2,26	2,26	2,26	0,0401	1,8	7	0	0	7		
	o/oo	B2S						0,136	yes	4,19	3,5	4,20	4,19	4,2	0,0239	0,6	7	0	0	7		
SiO2	mg/l	A1P						1,150	yes	4,95	10	5,23	4,93	4,9	0,248	5,1	17	0	0	17		
	mg/l	B2S						0,364	yes	2,2	10	2,24	2,19	2,21	0,118	5,4	15	1	0	16		
	mg/l	N3P						1,390	yes	1,58	10	1,69	1,56	1,58	0,0853	5,4	12	1	0	13		
TOC	mg/l	A1C						2,460	yes	2,82	15	3,34	2,86	2,83	0,262	9,3	17	1	0	18		
	mg/l	B2C						-1,660	yes	5,66	15	4,96	5,78	5,66	0,466	8,2	15	0	0	15		
	mg/l	N3C						1,930	yes	5,12	10	5,62	5,19	5,08	0,405	8	18	0	0	18		

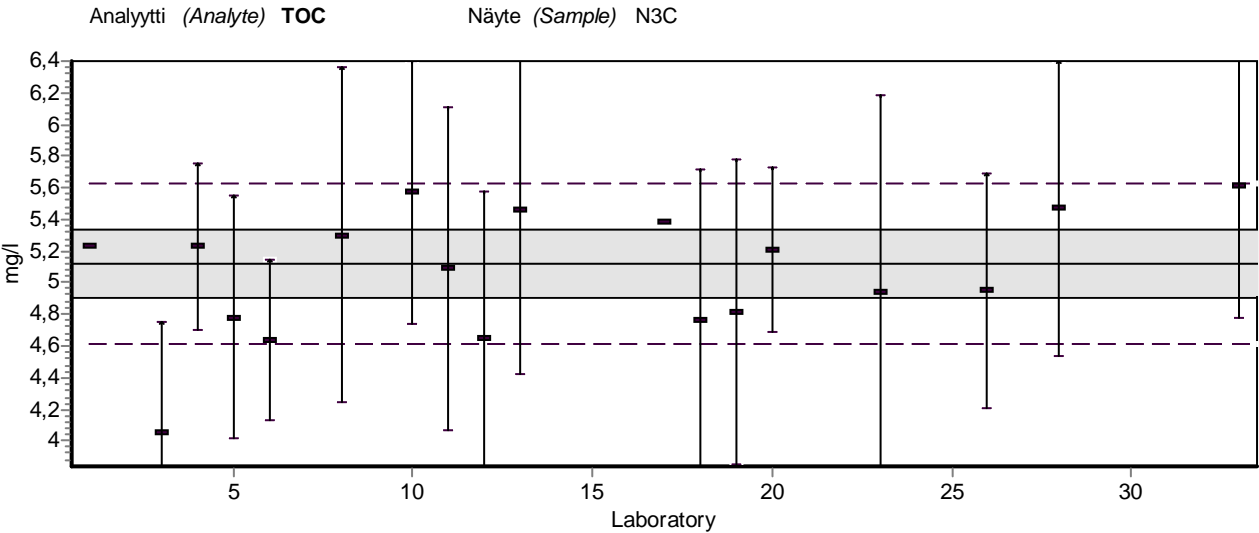
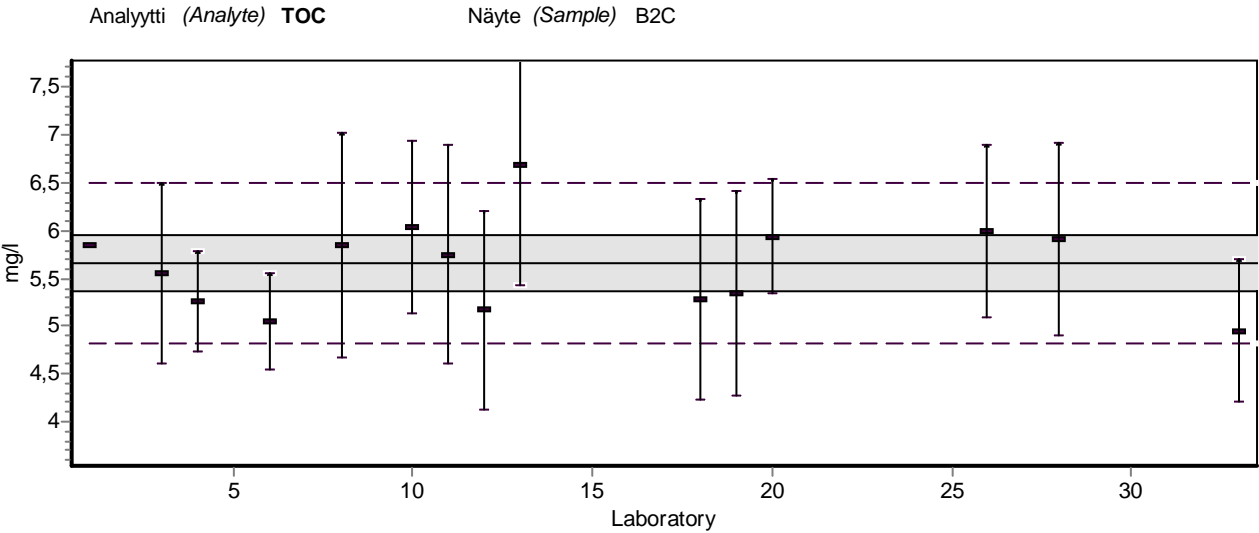
**LIITE 9. LABORATORIOIDEN TULOKSET JA NIIDEN MITTAUSEPÄVARMUUDET**

APPENDIX 9. Results and their uncertainty estimates reported by the laboratories











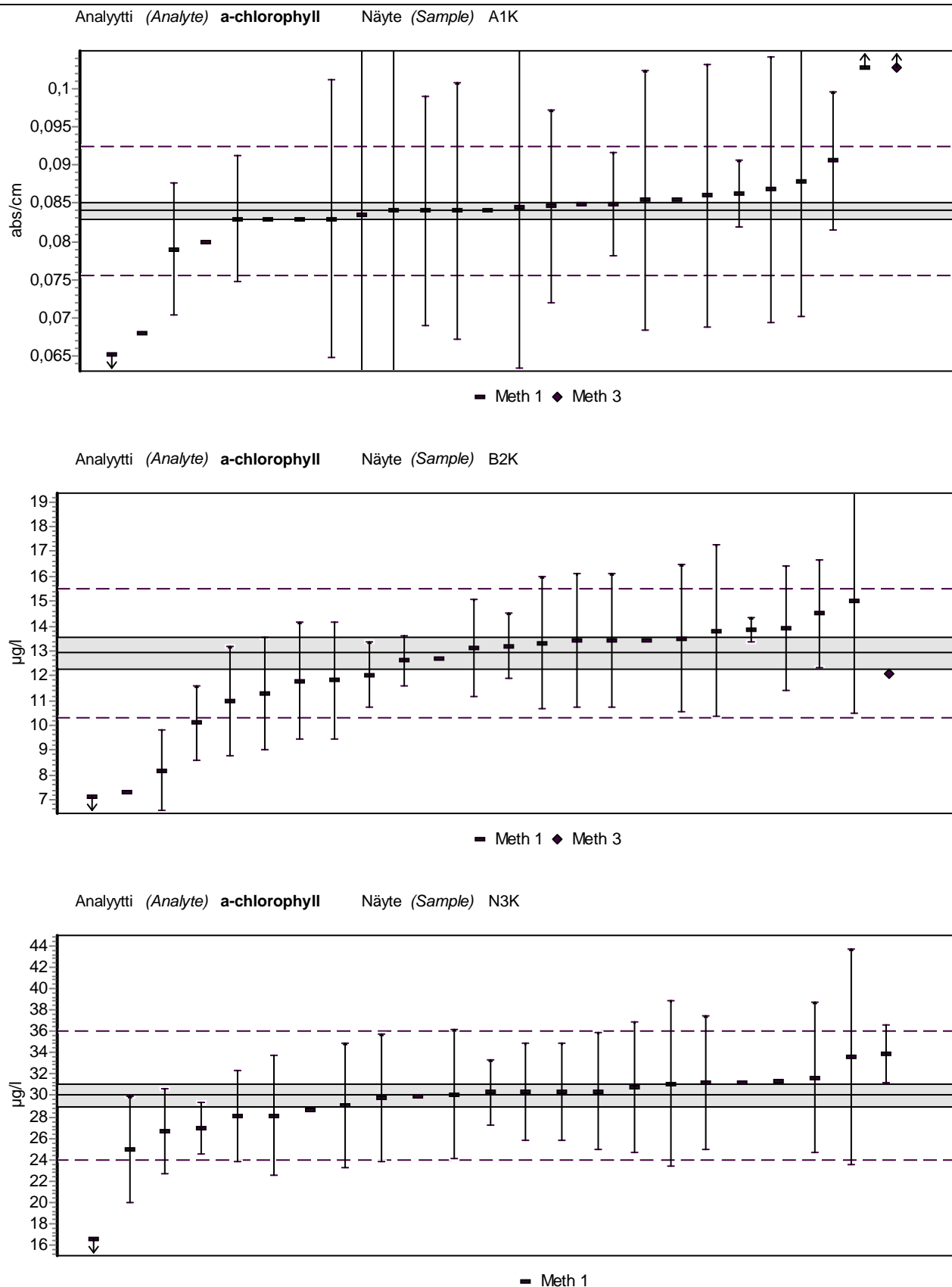
**LIITE 10.1 ANALYYSIMENETELMÄT***Appendix 10.1 Analytical methods*

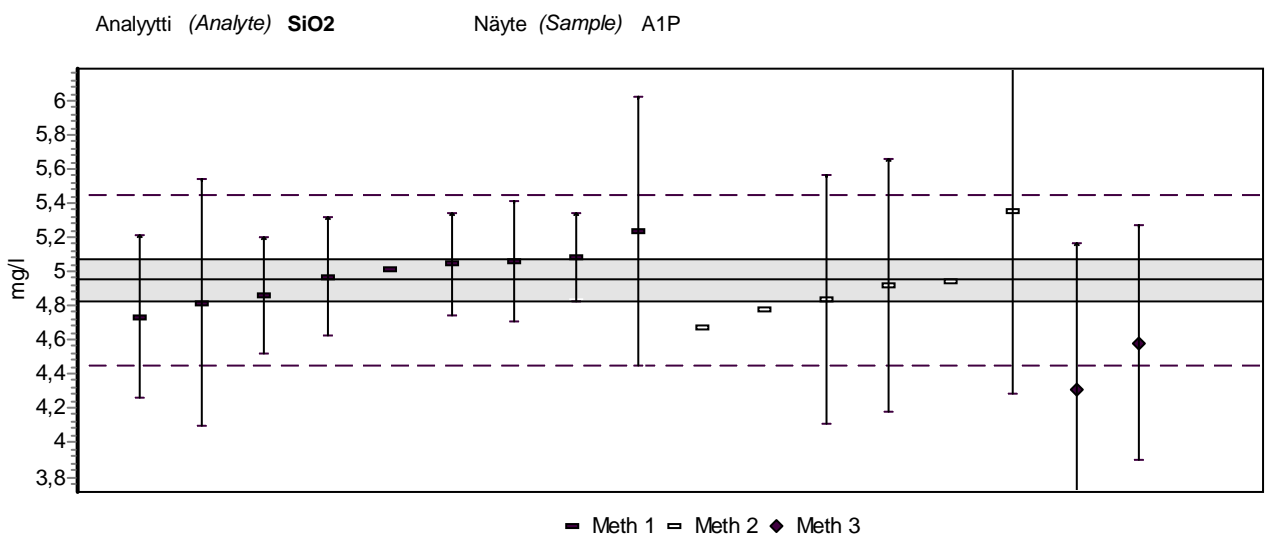
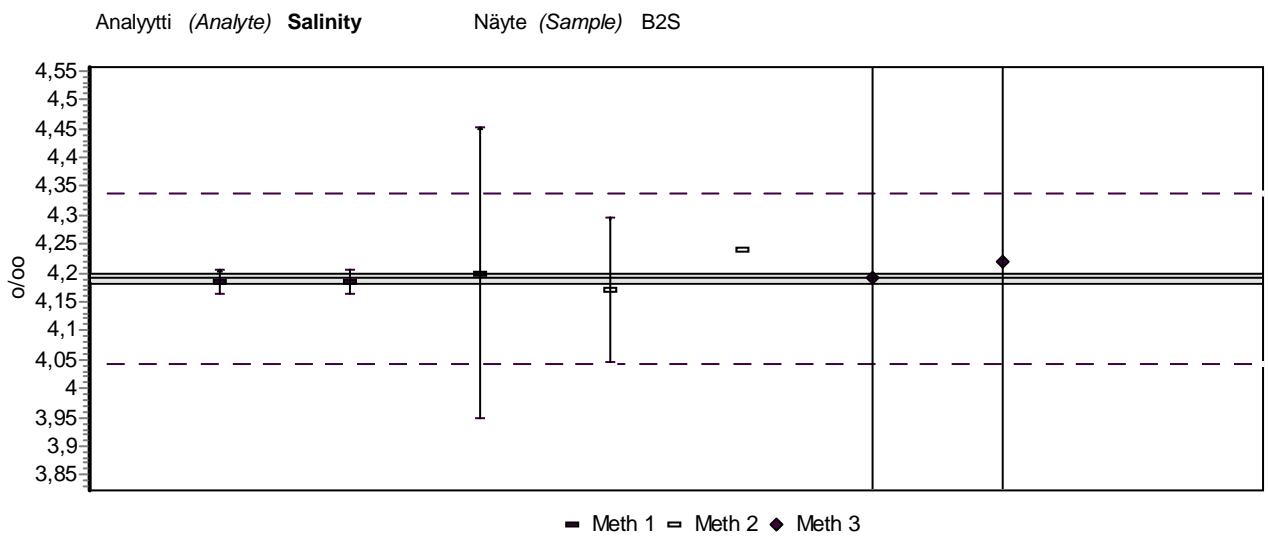
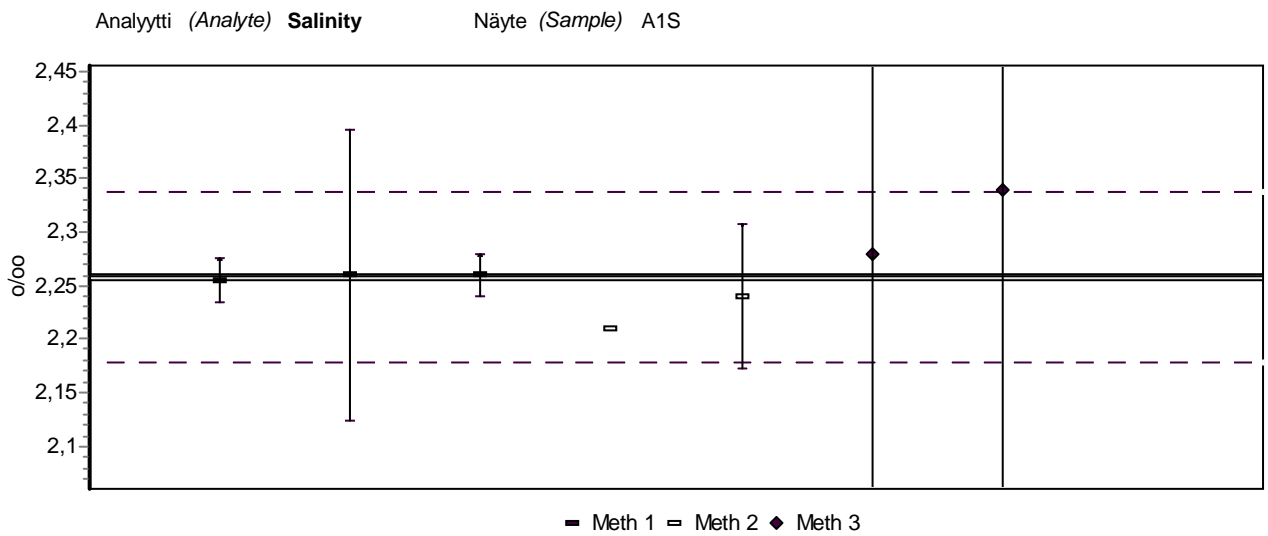
Analyytti	Koodi	Menetelmä
<b>a-klorofylli</b>	<b>1</b>	SFS 5772 tai vastaava (etanoliuutto+spektrofotometrinen määrittäminen) käytetty kyveti
	<b>2</b>	Kumottu standardi SFS 3013 tai vastaava (asetoni- +spektrofotometrinen määrittäminen)
	<b>3</b>	Muu menetelmä
<b>SiO<sub>2</sub></b>	<b>1</b>	Silikamolybdaattivärjäys, automaattinen spektrofotometrinen
	<b>2</b>	Silikamolybdaattivärjäys, manuaalinen spektrofotometrinen
	<b>3</b>	ICP/AES tai ICP/OES
	<b>4</b>	Muu menetelmä
<b>Saliniteetti</b>	<b>1</b>	Salinometri
	<b>2</b>	Sähkönjohtavuusmittari
	<b>3</b>	Cl- titraus
	<b>4</b>	Muu menetelmä
<b>TOC</b>	<b>1</b>	Polttolaitteisto 600-800°C laite
	<b>2</b>	Polttolaitteisto 900-1000°C laite
	<b>3</b>	UV-hapetus, persulfaattihapetus 70-100°C
	<b>4</b>	Muu menetelmä

**LIITE 10.2 ANALYYSIMENETELMIEN MUKAAN RYHMITELLYT TU-  
LOKSET**

*Appendix 10.2 Results grouped according to the analytical methods*

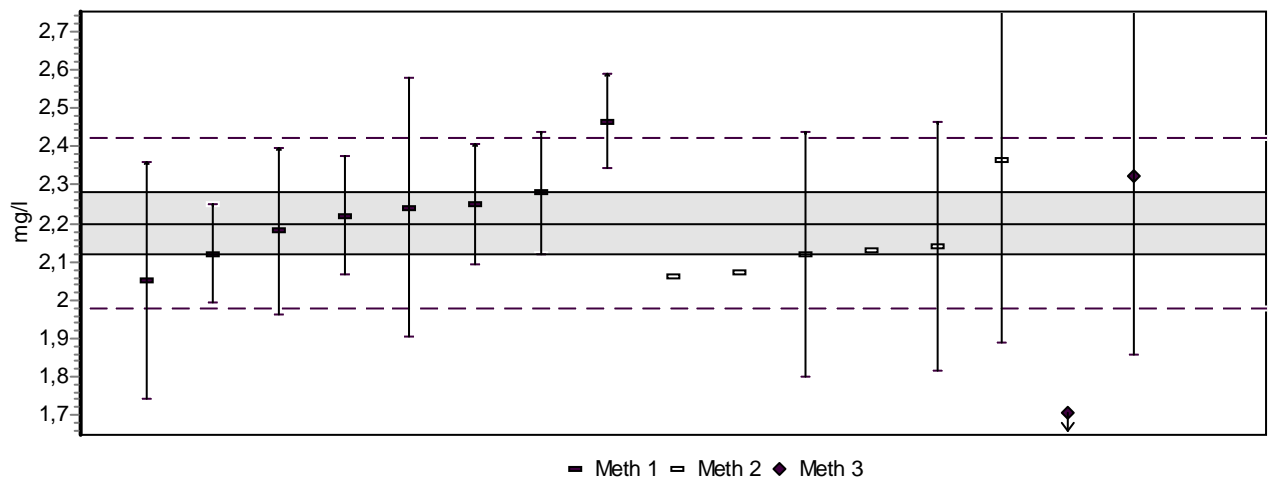
Liitteen 10.2 esitettyjen menetelmien koodit (meth 1, meth 2 jne.) ovat liitteessä 10.1

**LIITE 10.2. ANALYYSIMENETELMIEN MUKAAN RYHMITELLYT TULOKSET**  
APPENDIX 10.2. Results grouped according to the methods

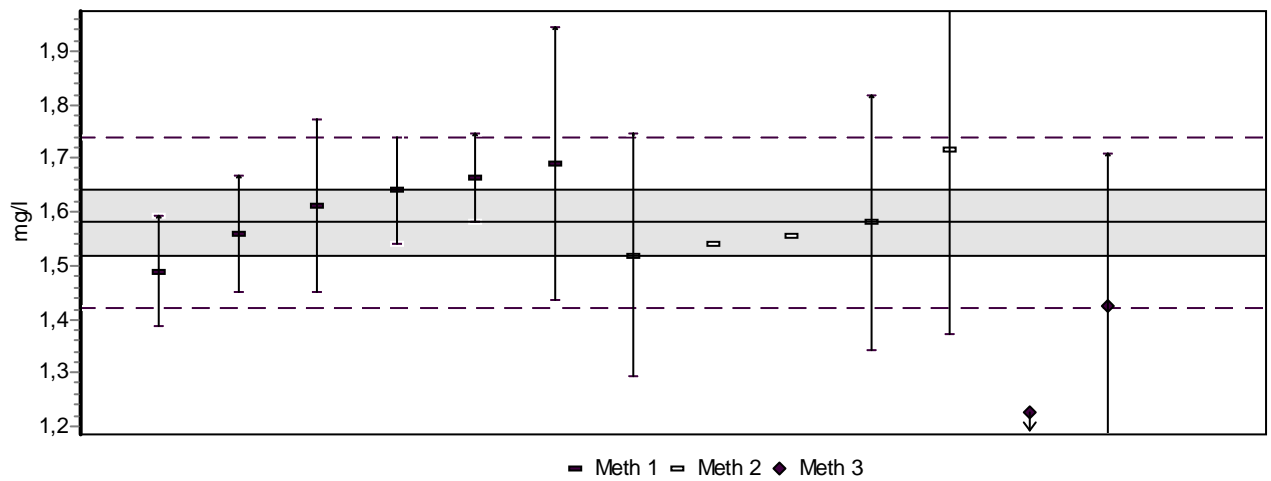


Analyytti (Analyte) **SiO<sub>2</sub>**

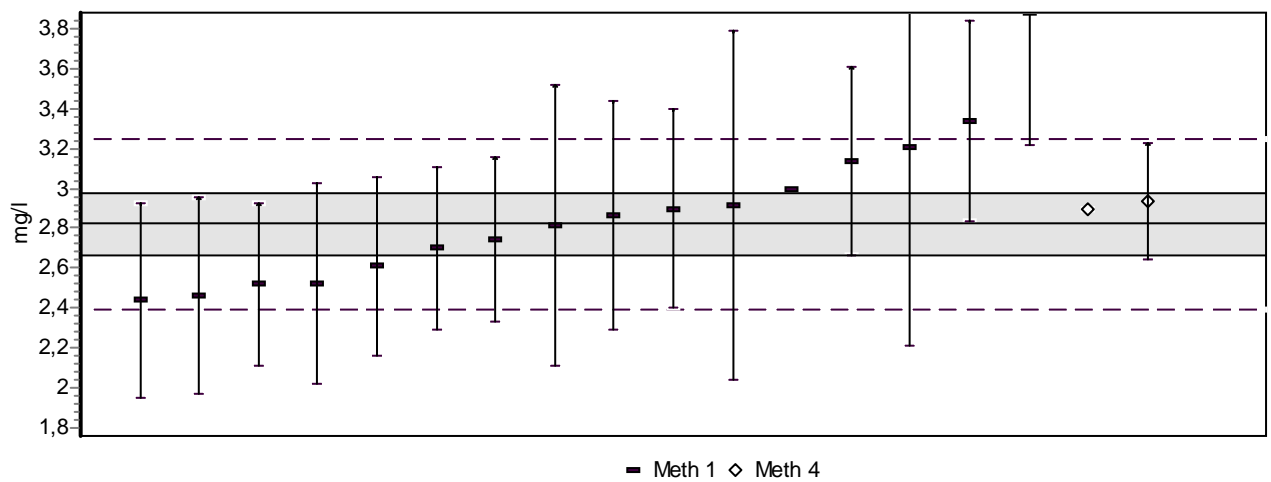
Näyte (Sample) B2S

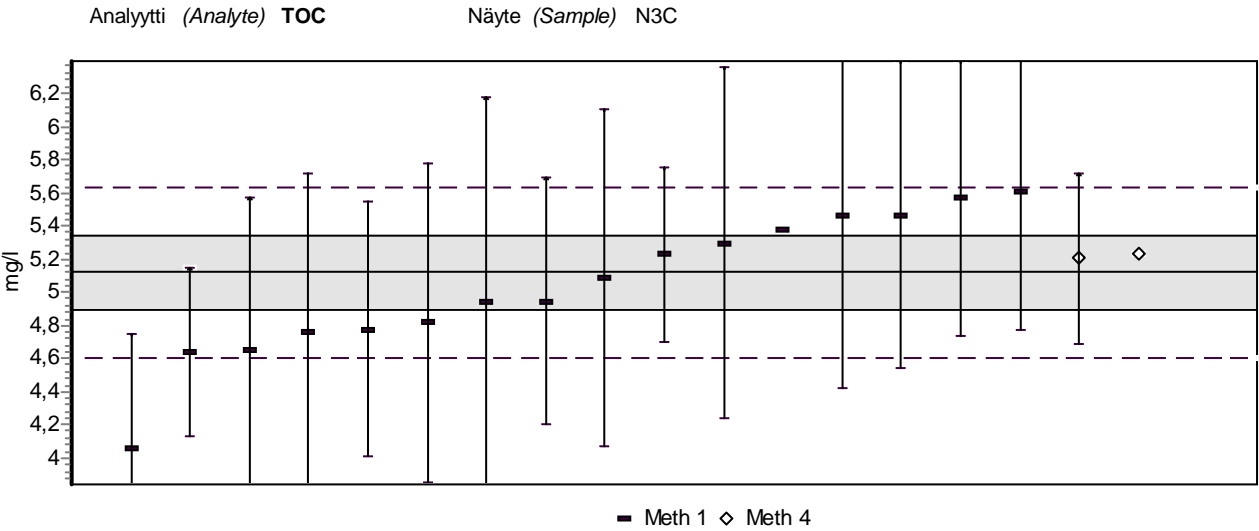
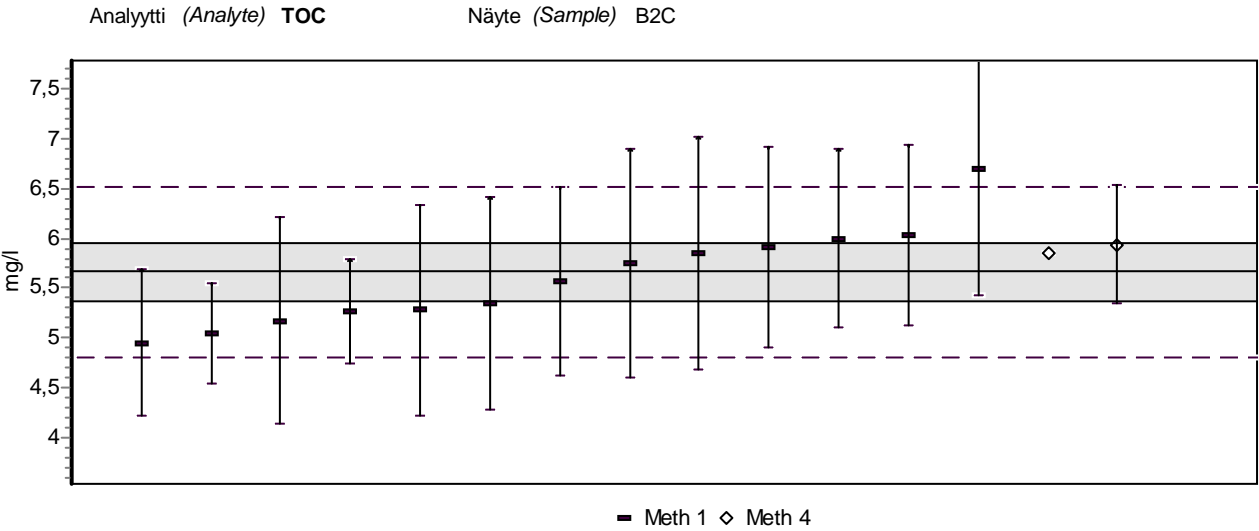
Analyytti (Analyte) **SiO<sub>2</sub>**

Näyte (Sample) N3P

Analyytti (Analyte) **TOC**

Näyte (Sample) A1C





**LIITE 11 OSALLISTUJIENTEN ILMOITTAMAT MITTAUSEPÄVARMUUKUDET***Appendix 11 Examples of measurement uncertainties reported by the laboratories*

Kuvissa esitetyt mittausepävarmuudet on ryhmitelty arviointitavan mukaisesti. Mittausepävarmuuden arvioinnissa oli käytetty alla lueteltuja menettelyjä. Kuvissa on käytetty vastaavia menetelmänumeroita.

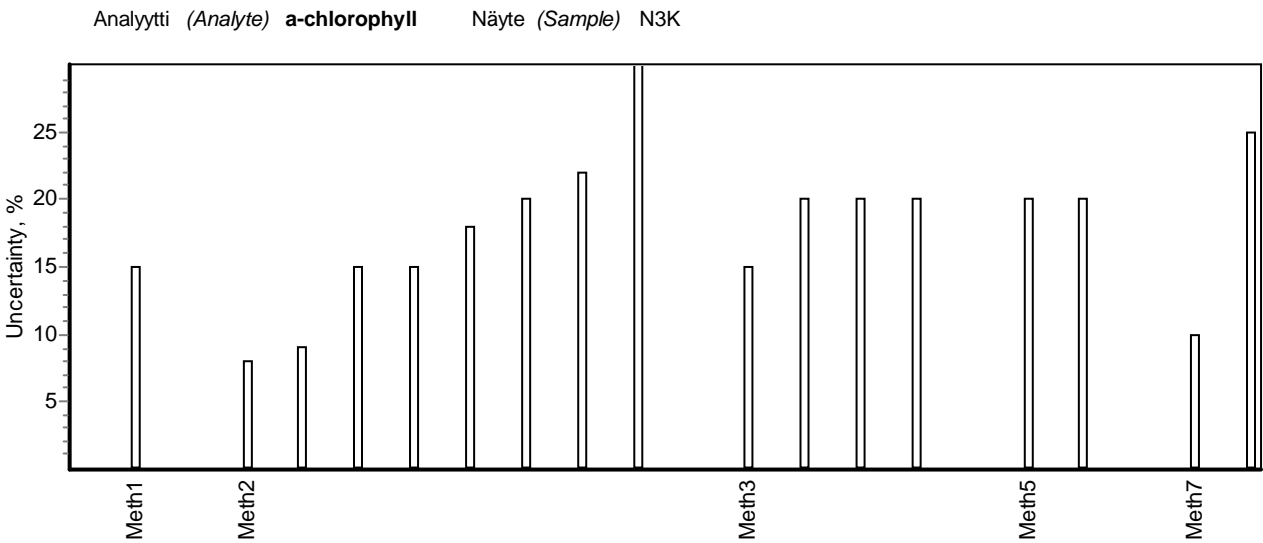
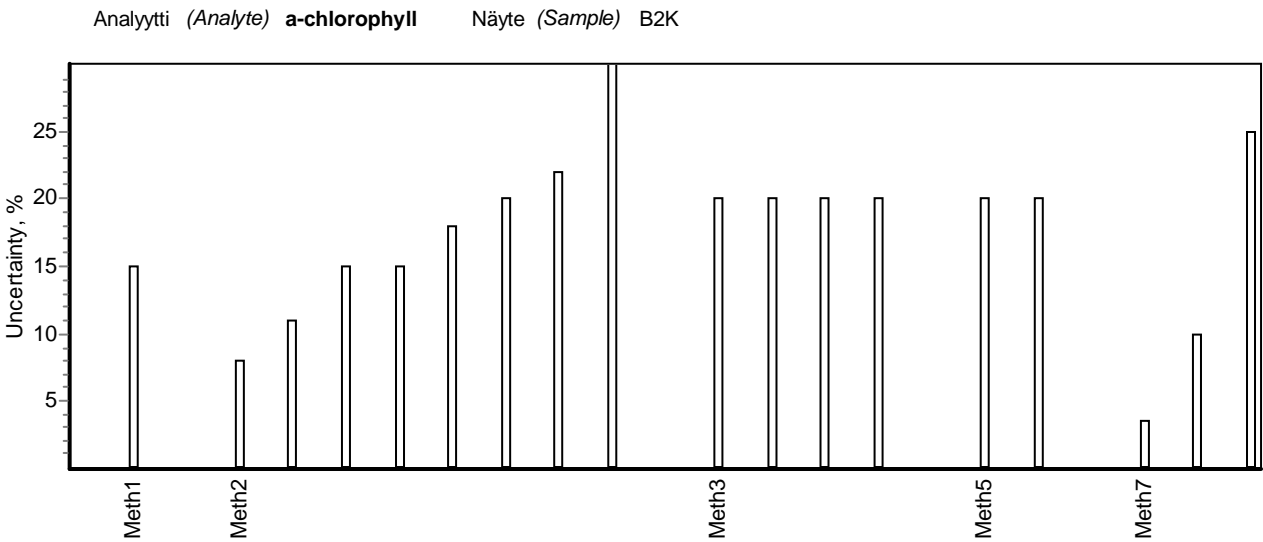
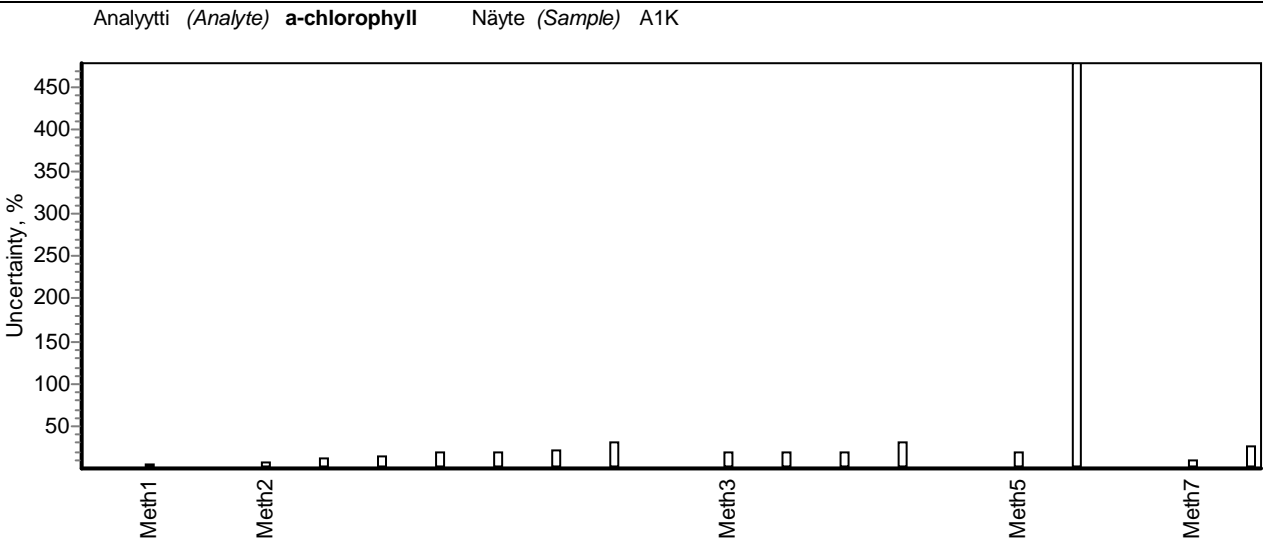
1. X-kortin tulosten hajonnan avulla (synteettisten näytteiden tulosten hajonta)  
*using the variation of the results in X chart (for the artificial samples)*
2. IQC: X-kortin tulosten ja luonnonnäytteiden rinnakkaisten (r%- tai R-kortin) tulosten avulla  
*using the variation of the results in X chart and the variation of the replicates (r%- or R- chart for real samples)*
3. validointitulosten ja IQC-tulosten avulla  
*using the data obtained in method validation and IQC, see e.g. NORDTEST TR 537<sup>1)</sup>*
4. vertailumateriaalille tehdyn valvontakortin ja IQC-tulosten avulla  
*using the data obtained in the analysis of CRM (besides IQC data), see e.g. NORDTEST TR 537<sup>1)</sup>*
5. IQC-tulosten ja pätevyyskoetulosten avulla  
*using the IQC data and the results obtained in proficiency tests, see e.g. NORDTEST TR 537<sup>1)</sup>*
6. mallintamalla (GUM-ohje tai EURACHEM/CITAC -ohje "Quantifying Uncertainty in Analytical Measurements")<sup>2)</sup>  
*using the "modeling approach" (GUM Guide or EURACHEM Guide Quantifying Uncertainty in Analytical Measurements)<sup>2)</sup>*
7. muu menettely  
*other procedure*
8. mittausepävarmuutta ei arvioitu  
*no uncertainty estimation*

IQC= sisäinen laadunohjaus, *internal quality control*

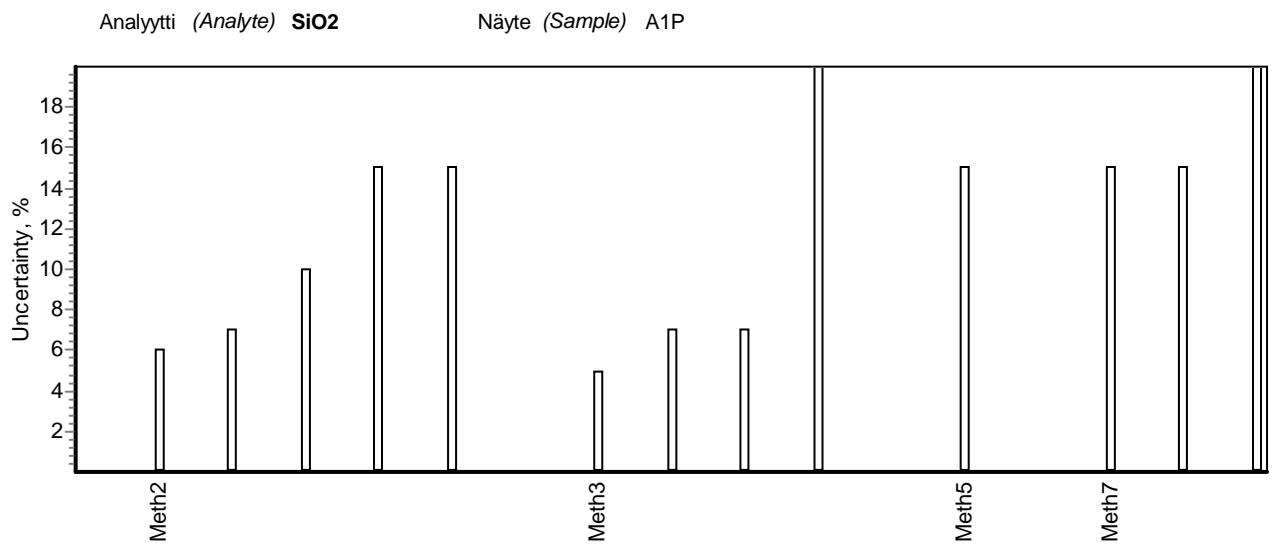
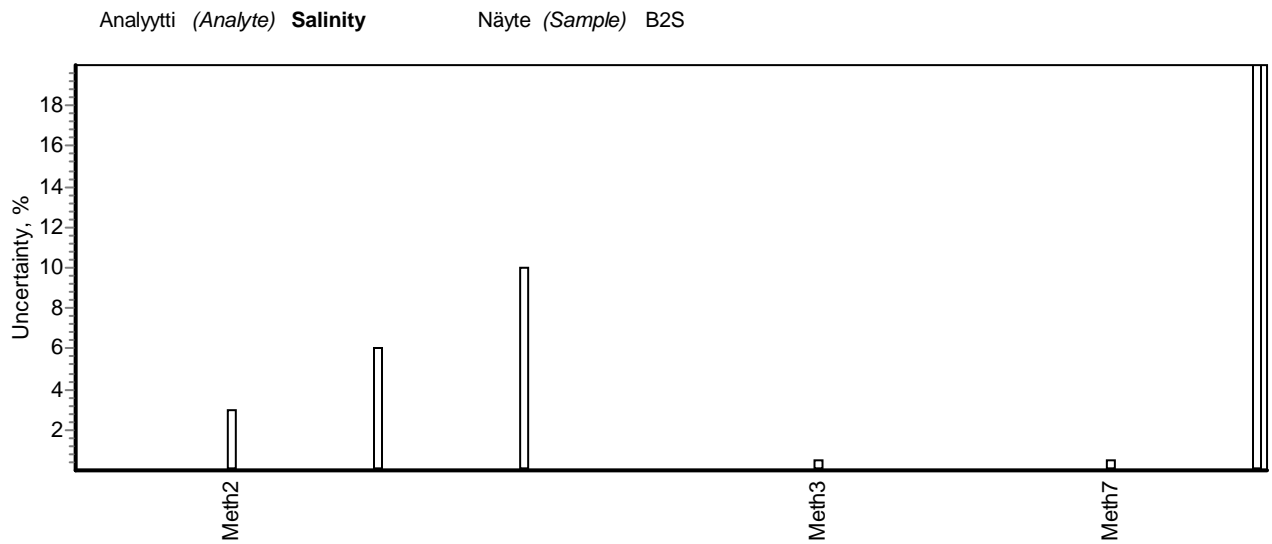
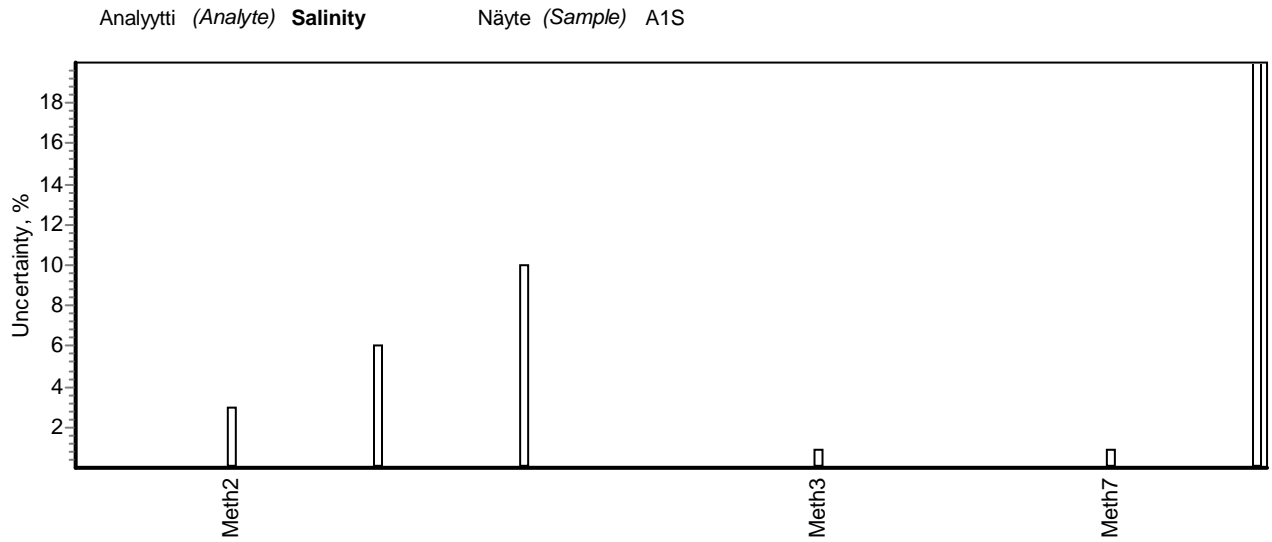
<sup>1)</sup> <http://www.nordicinnovation.net>

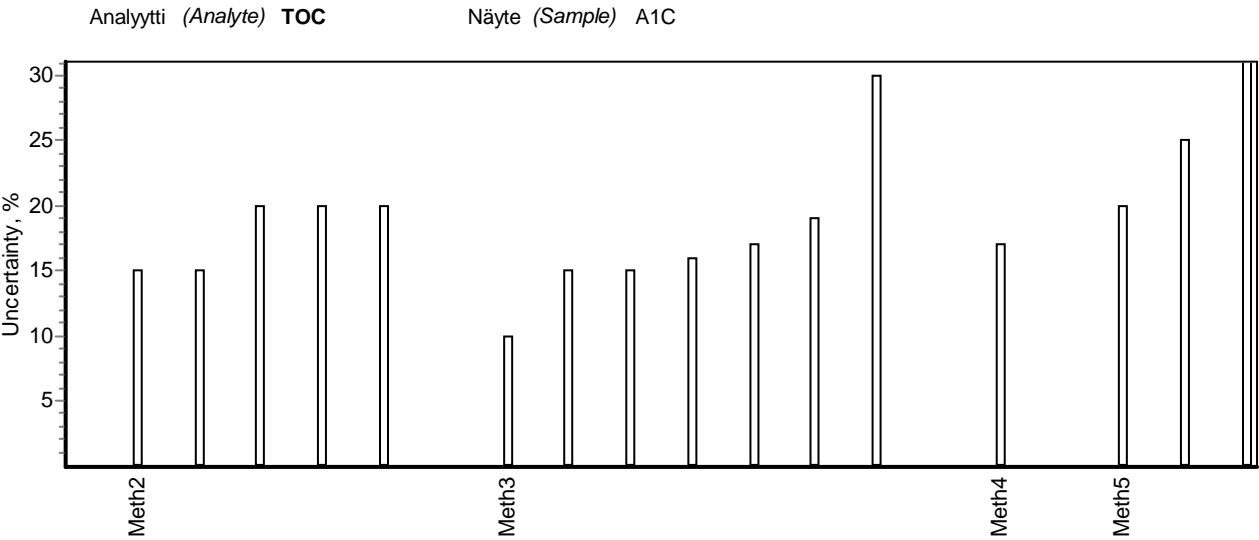
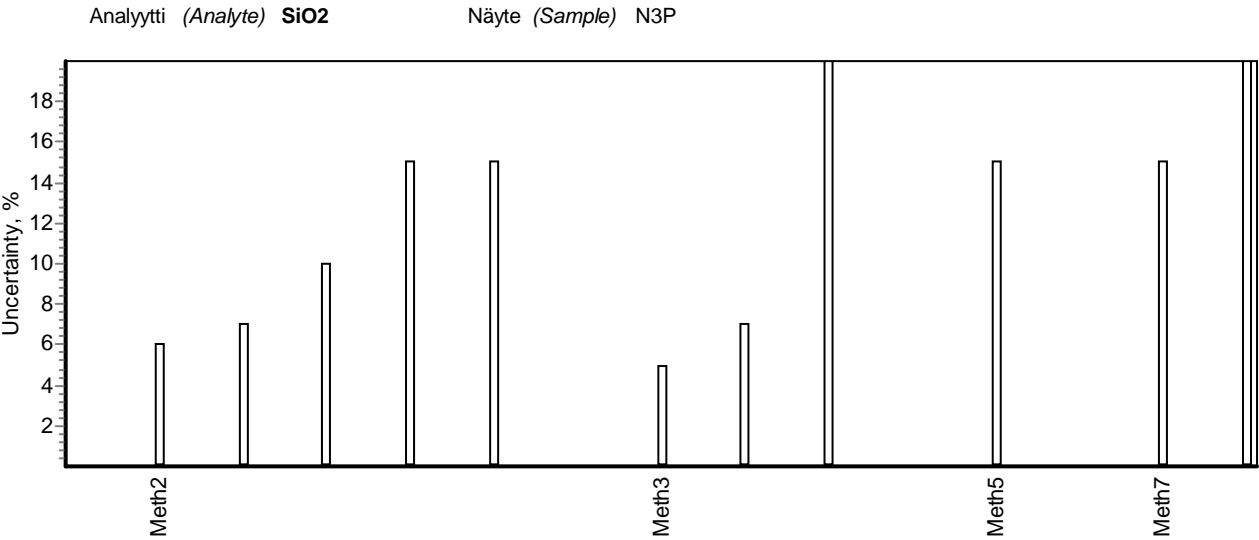
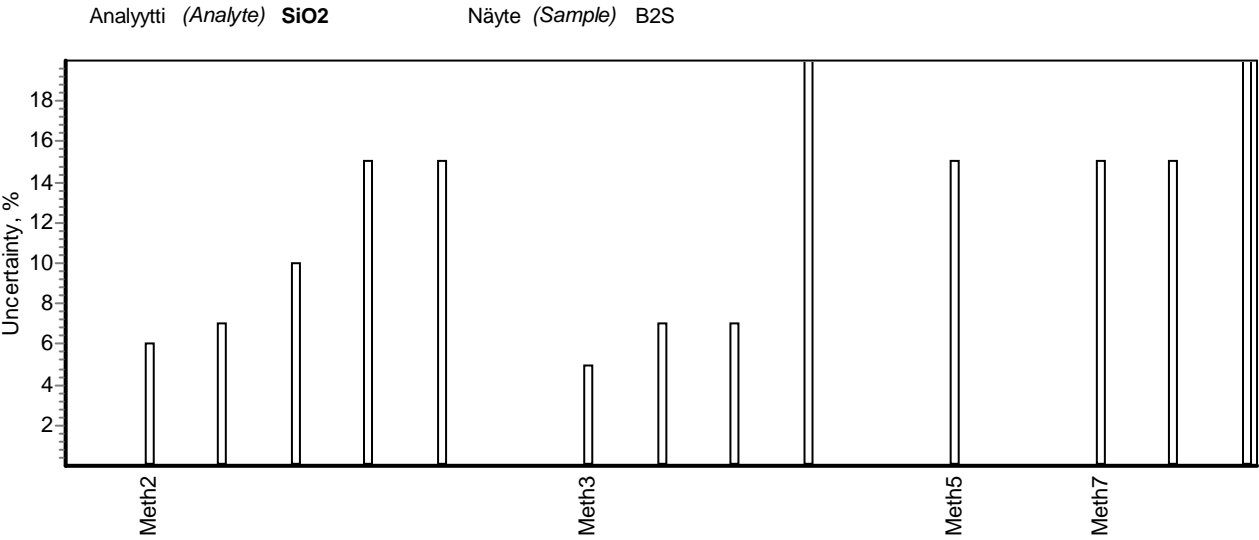
<sup>2)</sup> <http://www.eurachem.org>

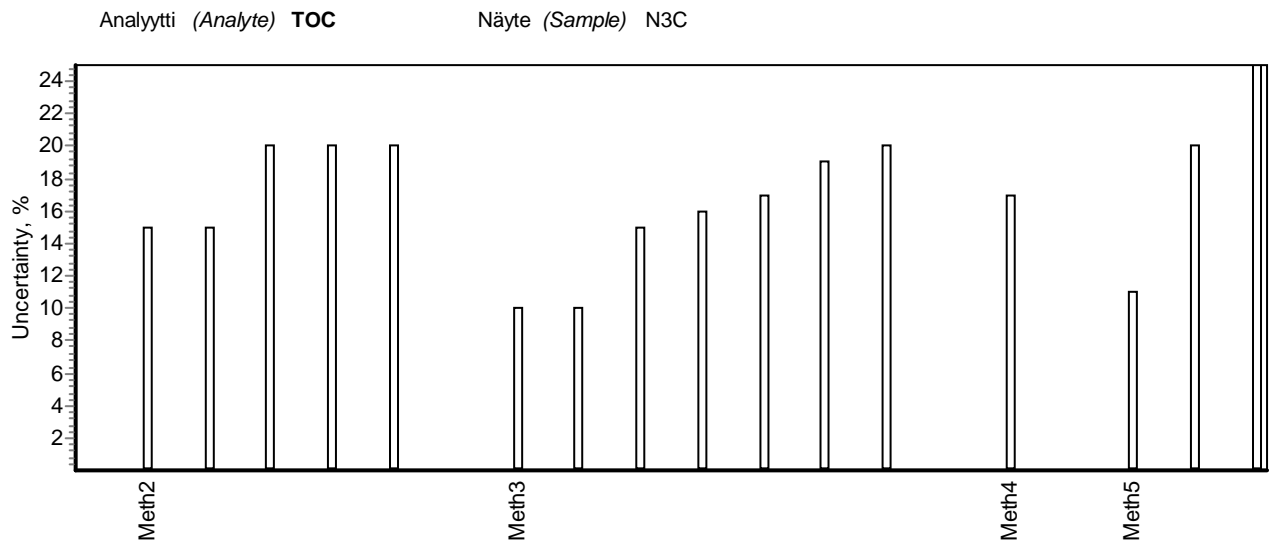
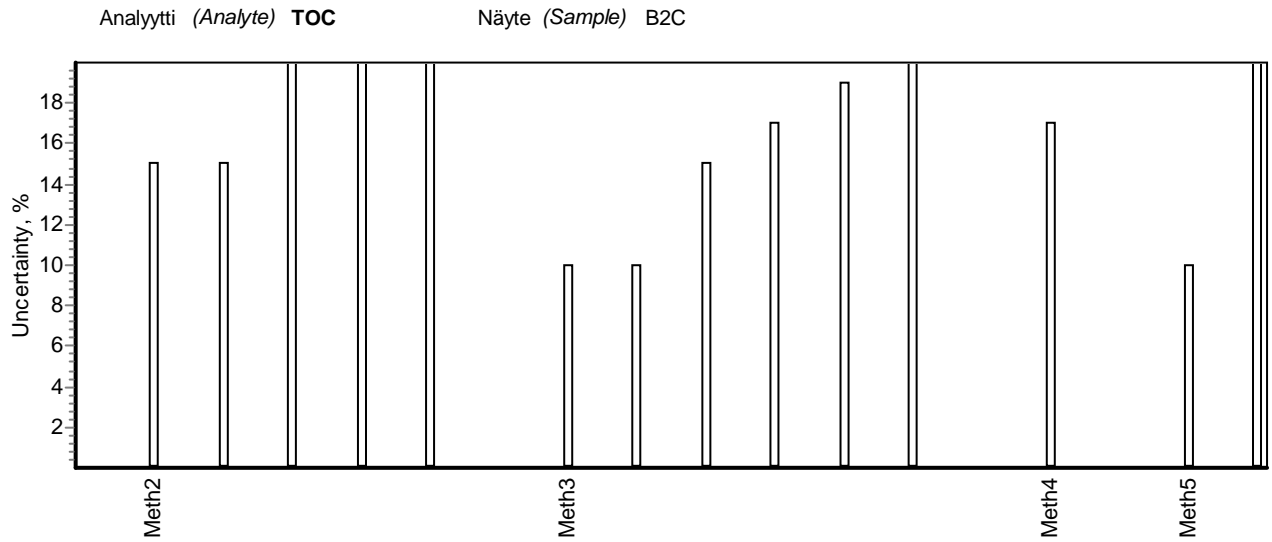
LIITE 11.  
APPENDIX 11.











## LIITE 12. YHTEENVETO z - ARVOISTA

### APPENDIX 12.Summary of the z scores

Analyte	Sample\Lab	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23
a-chlorophyll	A1K	.	U	S	S	.	S	S	S	S	S	u	S	S	S	u	S	S	S	S	S	S	.	.
	B2K	.	S	S	S	.	S	S	S	S	S	u	u	S	S	q	S	.	S	S	S	S	.	.
	N3K	.	.	S	S	.	S	S	S	S	S	S	u	S	S	S	S	S	S	S	S	S	.	.
Salinity	A1S	.	.	.	S	.	.	.	.	.	S	S	S	Q	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.
	B2S	.	.	.	S	.	.	.	.	.	S	S	S	S	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.
SiO2	A1P	S	S	.	S	.	.	.	S	S	S	q	.	S	.	.	.	.	S	S	S	.	S	.
	B2S	S	S	.	S	.	.	.	S	S	S	S	.	S	.	.	.	.	S	S	Q	.	u	.
	N3P	S	.	.	S	.	.	.	S	S	S	S	.	S	.	.	.	.	S	S	S	.	u	.
TOC	A1C	S	.	S	S	S	S	.	S	.	S	S	S	U	.	.	.	S	S	S	S	.	.	S
	B2C	S	.	S	S	.	S	.	S	.	S	S	S	Q	.	.	.	.	S	S	S	.	.	.
	N3C	S	.	u	S	S	S	.	S	.	S	S	S	S	.	.	.	S	S	S	S	.	.	S
% Accredited		100	75	83	100	100	100	100	100	100	100	73	75	73	100	33	100	100	100	100	89	100	33	100
					yes	yes	yes	yes			yes	yes	yes	yes		yes			yes	yes	yes	yes		yes
Analyte	Sample\Lab	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	%												
a-chlorophyll	A1K	S	.	.	S	.	S	U	S	S	S	85												
	B2K	.	.	.	S	.	S	S	u	S	S	83												
	N3K	S	.	.	S	.	S	.	.	S	S	96												
Salinity	A1S	.	.	.	.	.	.	S	.	.	S	86												
	B2S	.	.	.	.	.	.	S	.	.	S	100												
SiO2	A1P	.	S	.	.	S	.	S	S	.	S	94												
	B2S	.	S	.	.	.	.	S	S	.	S	88												
	N3P	.	S	.	.	.	.	.	.	.	S	92												
TOC	A1C	.	.	S	.	S	.	.	.	.	Q	89												
	B2C	.	.	S	.	S	.	.	.	.	S	93												
	N3C	.	.	S	.	S	.	.	.	.	S	94												
% Accredited		100	100	100	100	100	100	83	75	100	91													
					yes			yes	yes	yes	yes													

S - satisfactory ( $-2 \leq z \leq 2$ ), Q - questionable ( $2 < z < 3$ ), q - questionable ( $-3 < z < -2$ ),

U - unsatisfactory ( $z \geq 3$ ), u - unsatisfactory ( $z \leq -3$ )

%\* - percentage of satisfactory results

Totally satisfactory, % In all: 90

In accredited: 89

## Kuvailulehti

Julkaisija	Suomen ympäristökeskus (SYKE)	Julkaisu-aika Syyskuu 2010
Tekijä(t)	Kaija Korhonen, Olli Järvinen, Teemu Näykki, Mirja Leivuori, Keijo Tervonen, Sari Lanteri ja Markku Ilmakunnas	
Julkaisun nimi	Laboratorioiden välinen pätevyyskoe 4/2010 Klorofylli a, saliniteetti, SiO <sub>2</sub> ja TOC luonnonvesistä	
Julkaisun osat/ muut saman projektin tuottamat julkaisut	Julkaisu on saatavana vain internetistä. <a href="http://www.ymparisto.fi/julkaisut">www.ymparisto.fi/julkaisut</a>	
Tiivistelmä	<p>Suomen ympäristökeskuksen laboratorio järjesti pätevyyskokeen kesäkuussa 2010 luonnonveden a-klorofylli, saliniteetti-, SiO<sub>2</sub>- ja TOC -määrittämisestä. Pätevyyskokeeseen osallistui yhteensä 33 laboratoriota.</p> <p>Mittausuuteen vertailuarvona käytettiin osallistujien tulosten robustia keskiarvoa, paitsi saliniteettimäärittämisessä salinimetrillä mitattujen tulosten keskiarvoa. Tulosten arviointi tehtiin z-arvon perusteella ja tuloksissa sallittiin 3,5–20 %:n poikkeama vertailuarvosta. Koko aineistossa hyväksyttäviä tuloksia oli 90 %.</p>	
Asiasanat	vesianalyysi, a-klorofylli, saliniteetti, silikaatti, TOC, ympäristölaboratoriot, pätevyyskoe, laboratorioiden välinen vertailumittaus	
Julkaisusarjan nimi ja numero	Suomen ympäristökeskuksen raportteja 11/2010	
Julkaisun tema		
Projektihankkeen nimi ja projektin numero		
Rahoittaja/ toimeksiantaja		
Projektiryhmään kuuluvat organisaatiot		
	ISSN 1796-1726 (verkkok.)	ISBN 978-952-11-3778-4 (PDF)
	Sivuja 45	Kieli suomi
	Luottamuksellisuus Julkinen	Hinta
Julkaisun myynti/ jakaja	Suomen ympäristökeskus, asiakaspalvelu Sähköpostiosoite: <a href="mailto:neuvonta.syke@ymparisto.fi">neuvonta.syke@ymparisto.fi</a> puh. 020 610 183 faksi 09 5490 2190	
Julkaisun kustantaja	Suomen ympäristökeskus, PL 140, 00251 Helsinki	
Painopaikka ja -aika	Helsinki 2010	
Muut tiedot		

## Documentation page

Publisher	Finnish Environment Institute (SYKE)	Date September 2010
Author(s)	Kaija Korhonen, Olli Järvinen, Teemu Näykki, Mirja Leivuori, Keijo Tervonen, Sari Lanteri and Markku Ilmakunnas	
Title of publication	Laboratorioiden välinen pätevyyskoe 4/2010 Klorofylli a, saliniteetti, SiO <sub>2</sub> ja TOC luonnonvesistä	
Parts of publication/ other project publications	The publication is available only on the internet <a href="http://www.ymparisto.fi/julkaisut">www.ymparisto.fi/julkaisut</a> .	
Abstract	<p>Finnish Environment Institute carried out the proficiency test for the determination of <i>a</i> chlorophyll, salinity, silicate and TOC in natural waters in June 2010. In total, 33 laboratories participated in the proficiency test.</p> <p>The robust mean of the results reported by the participants was chosen to be the assigned value for the measurand, except in the salinity determination the mean of the results measured with salinometer was used as the assigned value. The performance of the participants was evaluated by using z scores. In this proficiency test 90 % of the results were satisfactory when the deviation of 3,5-20 from the assigned value was accepted.</p>	
Keywords	water analysis, <i>a</i> chlorophyll, salinity, nutrients, silicate, TOC, environmental laboratories, proficiency test, interlaboratory comparisons	
Publication series and number	Suomen ympäristökeskuksen raportteja 11/2010	
Theme of publication		
Project name and number, if any		
Financier/ commissioner		
Project organization		
	ISSN 1796-1726 (online)	ISBN 978-952-11-3775-4 (PDF)
	No. of pages 45	Language Finnish
	Restrictions Public	Price
For sale at/ distributor	Finnish Environment Institute, Customer service E-mail: <a href="mailto:neuvonta.syke@ymparisto.fi">neuvonta.syke@ymparisto.fi</a> Phone +358 20 610 183 Fax +358 9 5490 2190	
Financier of publication	Finnish Environment Institute, P.O.Box 140, FI-00251 Helsinki, Finland	
Printing place and year	Helsinki 2010	
Other information		

## Presentationsblad

Utgivare	Finlands Miljöcentral (SYKE)	Datum September 2010
Författare	Kaija Korhonen, Olli Järvinen, Teemu Näykki, Mirja Leivuori, Keijo Tervonen, Sari Lanteri och Markku Ilmakunnas	
Publikationens titel	Laboratorioiden välinen pätevyyskoe 4/2010 Klorofylli a, saliniteetti, SiO <sub>2</sub> ja TOC luonnonvesistä	
Publikationens delar/ andra publikationer inom samma projekt	Publikationen finns tillgänglig på internet <a href="http://www.ymparisto.fi/julkaisut">www.ymparisto.fi/julkaisut</a>	
Sammandrag	<p>Under september 2010 genomförde Finlands Miljöcentral en provningsjämförelse, som omfattade bestämningen av klorofyll a, salinitet, silikat och TOC från naturvatten. Proven sändes ut till 33 laboratorier.</p> <p>Som referensvärde av analytens koncentration användes robust medelvärde av deltagarnas resultat, utom i bestämningen av salinitet användes medelvärde bestämt med salinometry. Resultaten värderades med hjälp av z-värden. I jämförelsen var 90 % av alla resultaten tillfredsställande, när 3,5–20 % totalavvikelsen från referensvärdet accepterades.</p>	
Nyckelord	vattenanalyser, klorofyll a, salinitet, silikat, TOC, provningsjämförelse, vatten- och miljölaboratorier	
Publikationsserie och nummer	Suomen ympäristökeskuksen raportteja 11/2010	
Publikationens tema		
Projektets namn och nummer		
Finansiär/ uppdraagsgivare		
Organisationer i projektgruppen		
	ISSN 1796-1726 (online)	ISBN 978-952-11-3775-4 (PDF)
	Sidantal 45	Språk Finska
	Offentlighet Offentlig	Pris
Beställningar/ distribution	Finlands miljöcentral, informationstjänsten <a href="mailto:neuvonta.syke@ymparisto.fi">neuvonta.syke@ymparisto.fi</a> Tfn 020 610 183 Fax 09 5490 2190	
Förläggare	Finlands Miljöcentral, PB 140, 00251 Helsingfors	
Tryckeri/ tryckningsort och -år	Helsingfors 2010	
Övriga uppgifter		



ISBN 978-952-11-3775-4 (PDF)

ISSN 1796-1726 (verkkoj.)